This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06639626 2

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in **Leipzig.**

BERTHELOT, M., Praktische Anleitung zur Ausführung thermochemischer Messungen. Über
von Prof. G. Siebert. 8°. [VIII, 111 S. mit 26 Fig.] 1893 . . . . . . M.

Die Thermochemie gewinnt von Tag zu Tag eine größere Bedeutung, weil sie das Maß f bei den chemischen Vorgängen geleistete Arbeit liefert. Eine genaue Beschreibung der Meßmet und Instrumente zu kalorimetrischen Bestimmungen in der Chemie fehlte noch, und Berthelot l verstanden, im vorliegenden Buche ein Spezialwerk zu schaffen, das auch in der fließenden Überse Prof. Sieberts großen Anklang gefunden hat.

EBERT, H., Anleitung zum Glasblasen. Dritte, völlig umgearbeitete Auflage. [XII
Seiten mit 68 Abbildungen.] 1904 . . . . M. 2.40, geb. Mk.

Chemiker-Zeitung: Die Erfahrungen, welche der Verfasser sowohl beim Glasblasen wie beim richt gesammelt hat, haben ihn auf den fruchtbaren Gedanken gebracht, die Anleitung zum Glasb in die Form eines systematischen, aus fünf Übungsstufen bestehenden Unterrichtskursus zu br welcher alle im Laboratium gewöhnlich zur Anwendung kommenden Glasbläserarbeiten be sichtigt . . . Die Darstellung ist knapp und überaus klar und läßt überall erkennen, daß der Verf welcher es in seiner Wissenschaft zu hohem Ansehen gebracht hat, auch in der Kunst des Glasbl Meister ist. Wir wünschen dem Werkchen eine weite Verbreitung und sind überzeugt, daß kein miker und Physiker es unbefriedigt aus der Hand legen wird.

ELBS, KARL, Die Akkumulatoren. Eine gemeinfaßliche Darlegung ihrer Wirkungsw
Leistung und Behandlung. 3. Aufl. [48 S. m. 3 Fig.] 1901 . . . . . . M.

Das Schriftchen gibt eine äußerst klare und gemeinverständliche Erklärung des Prinzip Akkumulatoren, sowie die Regeln für deren Behandlung und Benutzung.

Handbuch der Physik. 2. Auflage. Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgelel
herausgegeben von Prof. Dr. A. Winkelmann in Jena. Lex. 8°.

Von dem als Nachschlagewerk bekannten und geschätzten Handbuch kann das Erscheinen einer 2. Auflage rascher angezeigt werden, als bei Abschluß der 1. Auflage im Jahre 1896 angenommen w war, ein Beweis, daß die Grundgedanken, nach denen die Bearbeitung stattgefunden hat, richtige v

Infolge der lebhaften Entwickelung auf vielen Gebieten der Physik wird der Rahmen des W erweitert werden, so daß die 2. Auflage in 6 Bänden erscheinen soll und zwar in folgender Anord Band I: Allgemeine Physik — Band II: Akustik — Band III: Wärme — Band IV und V: Elektrizi Magnetismus — Band VI: Optik.

Die Erscheinungsfolge der einzelnen Bände ist nicht an die Bandzahl geknüpft. Bisher ers

Band IV: **Elektrizität u. Magnetismus I.** Lex. 8°. [XIV, 1014 Seiten mit 28
bildungen.] 1903—5 . . . . M. 32.—, geb. M.

Band VI: **Optik**: 1. Halbband. [VI, 432 S. mit 170 Abbild.] 1904. M.

Dieser Halbband enthält den Anfang der „Theorie der optischen Instrumente nach Abbe von den Mitarbeitern der Zeißschen Werkstätten verfaßt ist. Die Arbeiten wurden vielfach umgear und sind jetzt wohl die vorzüglichste Darstellung auf optischem Gebiete.

Da sich gleichzeitig 4 Bände des Handbuches im Druck befinden, ist ein rasches Erschein Zukunft gewährleistet.

Natur und Offenbarung: Nicht nur in den Reihen der Fachphysiker, sondern auch aller wissenschafter, welche sich mit den der Physik verwandten Gebieten befassen, wird die Neubearbe des Handbuches der Physik von Winkelmann als eine erfreuliche Tatsache begrüßt werden. seit dem Abschluß, noch mehr aber seit Beginn der Auflage des vierbändigen Werkes wurden nich in einzelnen Disziplinen umwälzende Entdeckungen gemacht, sondern es sind damals vollkommen Gebiete unserer Wissenschaft erschlossen worden. Das letztere gilt in besonders hohem Grade vo Elektrizität und es ist deshalb sehr dankenswert, daß gerade der die Lehre von der Elektrizitä dem Magnetismus enthaltende Band zuerst erscheint; ihm soll die Optik folgen und die übrigen sollen sich so rasch anschließen, daß das Werk voraussichtlich im Jahre 1906 abgeschlossen sein

HANTZSCH, A., Grundriß der Stereochemie. Zweite, vermehrte und verbesserte Au
[VIII, 188 Seiten.] 1904 . . . . M. 5,60, geb. M.

Trotz vielfacher Erweiterung hat diese 2. Auflage den Charakter eines Grundrisses dur gewahrt. Bei dem Streben nach möglichster Konzentration des Inhaltes sind alle Detailangabe mieden und die Literaturnachweise auf das notwendigste beschränkt worden. Für die Brauchb des Buches spricht neben dem Erfordernis einer neuen Auflage der Umstand, daß das Buch s eine französische Bearbeitung als auch eine Übersetzung ins Englische und ins Russische gefunde

HOFMANN, K. A., Die radioaktiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der wissensc lichen Erkenntnis. 2. Aufl. [76 S.] 1904 . . . . M.

Elektrochemische Zeitschrift: Wenn es der Verfasser unternommen hat, durch vorliegendes die Kenntnisse von den radioaktiven Stoffen und ihren Wirkungen auch in den Kreisen zu verb die diesem Gebiete bisher ferngestanden, so hat er sich damit sicherlich eine sehr verdienstvolle gabe gestellt. Das Werk enthält einen vollständigen Überblick über unser gesamtes Wissen vo Erscheinungen der Radioaktivität und zwar in kurzer, prägnanter Darstellung. Trotz dieser wird es jedoch auch für denjenigen von Nutzen sein, der sich eingehend über das vorliegende unterrichten will, oder der es durch eigene Forschungen weiter auszubauen gedenkt.

Journal für praktische Chemie, begründet v. Erdmann, fortgeführt v. Kolbe, herau
von E. v. Meyer. Jährl. 24 Hefte, in 2 Bänden (Bd. 71 u. 72 im Jahre 1905). M.

Durch Nachdruck der vergriffenen Jahrgänge 1870—75 kann die neue Folge Bd. 1 bis 50 (18 1894) in einigen wenigen Expl. wieder komplett abgegeben werden.

LAAR, J. J. van, Lehrbuch der mathematischen Chemie. Mit einer Einleitung von Prof
H. W. Bakhuis-Roozeboom. 8°. [IX, 224 S., mit 28 Fig.] 1901. M. 7.—, geb. M.

Hiermit empfehle ich das Buch allen denjenigen, die etwas tiefer in die thermodynamisch handlung der Gleichgewichtsprobleme eindringen wollen. Mögen darin nach qualitativer Seite einem gewissen Punkt auch ohne mathematische Behandlung noch vielerlei Resultate zu gew sein — das Bedürfnis nach tieferem Eindringen nach der quantitativen Seite hin, zumal bei gr Konzentrationen, macht sich bereits mehrfach bemerkbar, und in dieser Richtung ist nur auf d diesem Buche betretenen Wege Aussicht auf bedeutende Erfolge. B.

LADENBURG's Handwörterbuch der Chemie. Unter Mitwirkung von hervorragenden
Gelehrten herausgegeben. 13 Bände und Generalregister. Mit Holzschnitt. u.

HANDBUCH
DER
ANGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITWIRKUNG VON

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau, Dr. E. BAUR-Berlin, Dr. W. BÖTTGER-Boston, Dr. H. BRUNSWIG-Neu-Babelsberg, Prof. Dr. E. COHEN-Utrecht, Prof. Dr. C. DOELTER-Graz, Prof. Dr. E. DOLEZALEK-Göttingen, Dr. ALEX. FINDLAY-Birmingham, Prof. Dr. F. FOERSTER-Dresden, Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT-Kristiania, Prof. Dr. F. HABER-Karlsruhe, Dr. M. HERSCHKOWITSCH-Jena, Prof. Dr. L. HOLBORN-Charlottenburg, Regierungsrat A. von IHERING-Berlin, Dr. K. KNÜPFFER-Schlüsselburg, Dr. TH. KOERNER-Freiberg, Prof. Dr. J. P. KUENEN-Dundee, Dr. W. LENZ-Berlin, Prof. Dr. C. und Dr. Fr. LINDE-München, Prof. Dr. R. LORENZ-Zürich, Prof. Dr. W. MEYERHOFFER-Berlin, PROF. Dr. V. ROTHMUND-Prag, Prof. Dr. K. SCHAUM-Marburg

HERAUSGEGEBEN
VON

Dr. GEORG BREDIG,

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG.

BAND I:

ELEKTROCHEMIE WÄSSERIGER LÖSUNGEN

VON

Prof. Dr. F. FOERSTER

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1905

ELEKTROCHEMIE

ÄSSERIGER LÖSUNGEN

VON

DR. FRITZ FOERSTER

O. PROFESSOR AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU DRESDEN

MIT 121 ABBILDUNGEN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

1905

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
309224
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R 1903 L

Spamersche Buchdruckerei in Leipzig.

MEINEM ERSTEN LEHRER IN DER CHEMIE,

HERRN

ROFESSOR PAUL BURMEISTER,

IN GRÜNBERG I. SCHL.

IN DANKBARER VEREHRUNG

GEWIDMET.

DER VERFASSER.

Vorwort.

Die Elektrochemie hat einen eigenartigen Entwicklungsgang genommen. Daß die geheimnisvolle Naturkraft der Elektrizität in das ebenso geheimnisvolle Spiel der chemischen Kräfte eingreifen kann, war für Chemiker und Physiker eine schon bei ihrem ersten Bekanntwerden nur allzu fesselnde Tatsache. Ein sehr umfangreiches, für die theoretische Entwicklung zumal der Chemie zum teil höchst bedeutungsvolles Beobachtungsmaterial wurde schon in den beiden ersten Dritteln des vergangenen Jahrhunderts von zahlreichen Forschern zusammengetragen, unter denen Namen wie Davy, Berzelius, Faraday, Bunsen besonders hervorglänzen.

Als dann die von W. Siemens angebahnte Entwicklung der Dynamomaschine, als die Elektrotechnik die elektrische Energie verhältnismäßig billig zu erzeugen lehrte, gewannen die in den voraufgehenden Jahrzehnten gesammelten elektrochemischen Erfahrungen der Wissenschaft hohes technisches Interesse. Man zögerte nicht, die praktische Verwertung geeigneter elektrochemischer Prozesse zu versuchen: Ende der siebziger Jahre begannen die ersten Versuche der elektrolytischen Kupferraffination, und die Mitte der achtziger Jahre sah die ersten Bemühungen um die Aluminiumbereitung und die technische Alkalichloridelektrolyse.

Allein die große Einfachheit, welche bei den früher im kleinen Maßstabe ausgeführten Laboratoriumsversuchen in den Beziehungen der elektrischen und der chemischen Erscheinungen zutage getreten war, verschwand in gewissem Grade, als man beim Arbeiten im großen Maßstabe auch alle Einzelheiten und Nebenvorgänge in Betracht ziehen mußte. Kein Wunder, wenn manchem technischen Forscher die genannten Beziehungen jetzt nur noch geheimnisvoller, und darum die Lösung ihrer Rätsel nur noch verlockender erschienen. Es darf als ein schöner Erfolg treuester, systematischer Beobachtung bezeichnet werden, daß es auf mehreren Gebieten der technischen Elektrochemie gelang, die der Durchführung ihrer Probleme sich entgegenstellenden Schwierigkeiten zum guten Teil zu überwinden, ohne daß jenen Forschern eingehende theoretische Vorstellungen über die Natur der Vorgänge zu Gebote standen, deren allseitige Beherrschung sie anstrebten, und ohne daß die elektrische Meßkunst schon die bequemen und zuverlässigen Instrumente zur Verfügung gestellt hätte, deren wir uns heute bedienen.

Inzwischen aber hatte auch die theoretische Forschung nicht geruht: Über den Zustand der gelösten Stoffe brachte van't Hoffs Lösungstheorie (1885) uns eine außerordentlich fruchtbare Vorstellung, und dies erwies sich insbesondere, als Arrhenius (1887) sie, auf Hittorfs und F. Kohlrauschs

sowie auch auf OSTWALDS, THOMSENS, RAOULTS und eigenen Experimental-untersuchungen fußend, durch die Vorstellung vom Vorhandensein freier Ionen in den elektrisch leitenden Lösungen erweiterte und damit die elektrolytische Dissoziationstheorie grundlegend aufstellte. Die in diesen Theorien gebrauchten Vorstellungsweisen gaben auch alsbald NERNST (1888) die Mittel, die durch v. HELMHOLTZ in großen Zügen dargetanen Beziehungen zwischen der elektromotorischen Kraft galvanischer Elemente bzw. der Polarisationsspannung elektrolytischer Zersetzungen und den dort und hier eintretenden chemischen Umwandlungen anschaulich und zugleich quantitativ zum Ausdruck zu bringen. Für die galvanischen Ketten waren es wesentlich NERNSTS, für die elektrolytischen Zersetzungen LE BLANCS Experimentaluntersuchungen, welche diesen theoretischen Erwägungen festeste Stützen lieferten.

Die durch diese Arbeiten in wenigen Jahren vollzogene gewaltige und folgenreiche Ausbildung und Vertiefung nicht nur der elektrochemischen, sondern der gesamten chemischen Vorstellungsweisen, wurde von W. OSTWALD, welcher an der Entwicklung der neuen Denk- und Forschungsmittel den tätigsten, anregendsten Anteil genommen hatte, in der Neuauflage seiner „Allgemeinen Chemie" auch zur Errichtung eines großen und einheitlichen Lehrgebäudes der Elektrochemie verwertet, welches auch die Errungenschaften der vorangehenden Zeit im Lichte der neu gewonnenen Vorstellungsweisen würdigte.

Dieses Werk ist nicht nur für die Weiterentwicklung der wissenschaftlichen Elektrochemie grundlegend, sondern auch für die gerade zur Zeit seines Erscheinens, Anfang der neunziger Jahre, mit großen Hoffnungen vorwärtsstrebende technische Elektrochemie außerordentlich anregungsvoll gewesen. Freilich war für manchen Techniker das Einleben in die neuen Denkmittel nicht leicht genug, um von den von der Wissenschaft zunächst erkannten allgemeinen Gesetzen immer die richtige Brücke zur Anwendung im besonderen Falle zu finden. Es bedurfte einerseits längerer Schulung in der Anwendung der neuen gedanklichen und experimentellen Forschungsmittel, und andererseits auch des Ausbaues der Theorie, zumal derjenigen der Elektrolyse, über ihre allgemeinen Prinzipien hinaus, um den Wert der neuen Ideen auch an den verwickelten Problemen der Technik darzutun. Diese Entwicklung hat sich im vergangenen Jahrzehnt stetig und erfolgreich vollzogen: an der Stelle des anfänglichen Nebeneinandergehens der theoretischen Entwickelung und der praktischen Anwendungen der Elektrochemie ist eine gegenseitige Durchdringung beider im weiten Umfange schon erreicht und schreitet rüstig voran.

Die überschwänglichen Hoffnungen, mit welchen nach den ersten Erfolgen der zukünftigen Gestaltung der elektrochemischen Technik entgegengesehen wurde, haben durch die inzwischen erlangte sichere Beurteilung vieler solchen Prozesse ihre sachgemäße Beschränkung erhalten, und die Weiterentwicklung dieser Technik ist in ein ruhigeres, darum aber erfolgsichereres Stadium getreten. Nicht eine von Grund auf umgestaltende, sondern eine ausgestaltende Rolle ist es und wird es in der nächsten Zukunft

sein, wie man heute klar sieht, welche der Elektrochemie in der chemischen Technik zufällt. Die Kenntnisse ihrer Methoden sich zu eigen zu machen, ist für jeden jungen Chemiker heute unbedingt erforderlich, nicht allein deshalb, weil es kaum ein Gebiet der angewandten Chemie gibt, in welchem der elektrische Strom sich nicht schon jetzt oder in Zukunft an dieser oder jener Stelle als nützlich erweisen dürfte, sondern auch deshalb, weil eine experimentelle Beschäftigung mit der Elektrochemie den jungen Chemiker am einfachsten, über die stöchiometrischen Verhältnisse seiner Verbindungen hinaus, einen Einblick in das Walten der chemischen Kräfte gewährt und ihm die energetische Auffassung chemischer Vorgänge geläufig macht, in deren Weiterbildung ja heute vornehmlich der Fortschritt der reinen wie der angewandten Chemie besteht.

Viel wertvolles Rüstzeug hat auch die wissenschaftliche Elektrochemie erworben, als sie selbst sich in die Einzelheiten ihrer Anwendungen experimentell vertiefte. Mancher geheimnisvolle Nebel, welcher anfangs über dieser oder jener elektrochemischen Erscheinung lag, ist dabei dem Lichte der Wissenschaft gewichen, und damit beginnt auch schon hier und da die oft allzu ängstliche Zurückhaltung zu weichen, mit welcher der Techniker namentlich im Anfange seiner Betätigung in der Elektrochemie seine Erfahrungen vor der Öffentlichkeit zu hüten trachtete.

In dieser Sachlage bin ich gern der auch einem von meinen Schülern mir oft geäußerten Wunsche entsprechenden Aufforderung des Herausgebers des Handbuches der angewandten physikalischen Chemie gefolgt, das Wichtigste, was wir über die Anwendungen der Elektrochemie, insbesondere der Elektrolyse wässeriger Lösungen, zurzeit wissen, im Lichte der neueren elektrochemischen Theorie zusammenfassend darzustellen. In erweiterter Form war dazu der Inhalt der bezüglichen Vorlesungen wiederzugeben, welche ich über Elektrochemie an der Dresdener Technischen Hochschule seit Jahren halte.

Schon 1898 hat F. Haber in seinem „Grundriß der Technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage" in trefflicher Weise die jetzt von mir verfolgte Aufgabe gelöst. Wenn ich sie aufs neue in Angriff genommen habe, so liegt die Rechtfertigung darin, daß in der Zwischenzeit über mehrere besonders wichtige Gebiete der angewandten Elektrolyse, wie der elektrolytischen Reduktion und Oxydation oder der Chloridelektrolyse, eingehende Aufklärung erfolgt ist.

Die folgenden Darlegungen beschränken sich, dem Plane des Handbuches der angewandten physikalischen Chemie entsprechend, auf die Elektrochemie wässeriger Lösungen.

Die Anwendungen, welche diese im Laboratorium und in der Technik gefunden hat, stehen im Vordergrunde der Darstellung. Die heutige Theorie der Elektrochemie brauchte daher nur in ihren Grundzügen erörtert zu werden; die vielen wichtigen und interessanten Ergebnisse, welche lediglich der Vertiefung, der immer sorgfältigeren Begründung und Erweiterung der reinen Theorie dienten, mußten außerhalb des Rahmens dieses Buches bleiben. Das durfte um so eher geschehen, als ja die theoretischen

Grundlagen der Elektrochemie in den weitverbreiteten Lehrbüchern von W. OSTWALD, M. LE BLANC, S. ARRHENIUS, W. NERNST in unübertrefflicher Weise dargelegt sind, und andererseits gerade in ihren Anwendungen diese Theorie ihre außerordentiche Fruchtbarkeit erkennen läßt.

Das vorliegende Buch will seinem Charakter nach in erster Linie ein Lehrbuch sein, zum Gebrauch beim Studium wie bei der technischen Anwendung der Elektrochemie. Es umfaßt daher nicht alle Einzelheiten des behandelten Gebietes. Die gegebenen Literaturnachweise aber sollen auch demjenigen, welcher in eines der behandelten Gebiete tiefer einzudringen wünscht, die Wege ebenen. Bei ihnen wurde namentlich auf Vollständigkeit der neueren Literatur und vor allem auf die Angabe solcher Arbeiten Wert gelegt, in welcher auch die ältere Literatur sorgfältige Berücksichtigung erfahren hat. Soweit es möglich war, wurden die Literaturangaben auch während der Korrekturen noch in bezug auf die neuesten Arbeiten in der Elektrochemie ergänzt. Die Patentliteratur hat im wesentlichen nur insofern Berücksichtigung gefunden, als nach Ansicht des Verfassers ihr Inhalt als gesicherter Besitz der Wissenschaft oder der Technik angesehen werden darf.

Mehreren Fachgenossen bin ich für freundliche Unterstützung bei der Abfassung des Buches zu herzlichem Danke verpflichtet. Der Herausgeber des ganzen Werkes, Herr Professor Dr. G. BREDIG in Heidelberg, hat mir bei den Korrekturen zahlreiche, wertvolle Ratschläge gegeben, und den gleichen Dienst haben mir bei den Korrekturen einzelner Kapitel die Herren Professor Dr. ERICH MÜLLER, Braunschweig, und Dr. F. OETTEL, Radebeul, erwiesen und mir in Gesprächen willkommene Gelegenheit geboten, meine Ansichten zu vertiefen oder zu berichtigen.

Ganz besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. G. BRION, Adjunkten am elektrotechnischen Institut der Dresdener Technischen Hochschule, welcher in bereitwilligster Weise und mit liebevollem Interesse auf meinen Wunsch einging, die Messung der Größen des elektrischen Gleichstromes und die Erzeugung desselben in der Dynamomaschine in einer dem Umfange dieses Buches entsprechenden knappen Form zu schildern. Die diese Dinge behandelnden Kapitel stammen, wie auch im Text bemerkt ist, aus seiner Feder; auch die dazu gehörigen Zeichnungen hat Herr Dr. BRION angefertigt.

Die übrigen Zeichnungen hat Herr stud. HANS JAKOBY angefertigt; ihm gebührt auch an dieser Stelle bester Dank.

Solchen werde ich auch stets denjenigen Fachgenossen entgegenbringen. welche die Güte haben, auf Mängel oder Fehler dieses Buches, wie sie ja nicht ausbleiben können, mich aufmerksam zu machen.

Dresden, im Juli 1905.

F. Foerster.

Inhaltsverzeichnis.

Kapitel 1.

Die elektrische Energie und der elektrische Gleichstrom im allgemeinen.

Seite

1. Allgemeines über elektrische Energie 1
2. Die allgemeinen Eigenschaften des elektrischen Gleichstromes 2
3. Die Maße der elektrischen Größen 9
4. Die Beziehungen der elektrischen Energie zu anderen Energieformen 11
5. Das Messen der elektrischen Größen 12
   a) Allgemeines 12
   b) Die zur Strommessung dienenden Instrumente 13
   c) Messung stärkerer Ströme 17
   d) Messung von Spannungen 17
   e) Eichung der Meßinstrumente 19
   f) Messung von Widerständen 21
   g) Leistungszeiger und -zähler 23
6. Die Erzeugung des elektrischen Gleichstroms 23
   a) Thermosäulen 23
   b) Das Grundprinzip der Dynamomaschinen 24
   c) Allgemeine Anordnung der Dynamomaschinen 25
   d) Erzeugung der EMK im Anker 26
   e) Mehrpolige Maschinen 28
   f) Spannungsschwankungen 28
   g) Entstehung des Magnetfeldes 28
   h) Wirkung des Ankerstromes 30
   i) Verluste in den Dynamomaschinen 31
   k) Schalttafeln 31
   l) Verhalten der Dynamomaschine im Betrieb 32
   m) Wahl der Dynamomaschine 32
7. Die Kosten der von der Dynamomaschine gelieferten elektrischen Arbeit . . 33

Kapitel 2.

Das Faradaysche Gesetz und seine praktischen Folgerungen.

1. Das Faradaysche Gesetz 36
2. Leiter zweiter Klasse 37
3. Das elektrochemische Äquivalent und die Stromausbeute 38
4. Messung der Strommenge mittels Coulometer (Voltameter) 40
5. Verteilung der Stromarbeit auf mehrere Bäder 42
6. Kapazität galvanischer Elemente 43

Kapitel 3.

Theoretische Folgerungen aus dem Faradayschen Gesetz. Die elektrische Dissoziationstheorie.

Seite
1. Über die Ionen und das Vorhandensein freier Ionen im Elektrolyten 45
2. Grundzüge der Theorie der Lösungen 47
3. Grundzüge der elektrolytischen Dissoziationstheorie 51
4. Anwendungen der Lehre vom chemischen Gleichgewicht auf die elektrolytische Dissoziation 54

Kapitel 4.

Die Wanderung der Ionen.

1. Wanderungsgeschwindigkeit und Überführungszahl 59
2. Bestimmung der Überführungszahl 62
3. Praktische Anwendungen 66
4. Theorie der physiologischen Wirkungen des Stromes 67

Kapitel 5.

Die Badspannung.

Kapitel 6.

Der Widerstand von Elektrolyten.

1. Der Einfluß der Dimensionen des Leiters auf den Widerstand 72
2. Der Einfluß der Natur und Beschaffenheit des Elektrolyten auf den Widerstand 74
   a) Das spezifische Leitvermögen und seine Bestimmung 74
   b) Das Äquivalent-Leitvermögen und die Kohlrauschschen Gesetze 77
   c) Die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeiten und von Λ_∞ 80
   d) Der Dissoziationsgrad der Elektrolyte und das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz 82
   e) Einfluß der Temperatur auf das Leitvermögen der Elektrolyte 84
   f) Dissoziation des Wassers 85

Kapitel 7.

Die Elektroosmose.

1. Die Gesetze der Elektroosmose 87
2. Das Verhalten kolloïdaler Lösungen gegen den elektrischen Strom 91
3. Nutzanwendungen der Elektroosmose 94

Kapitel 8.

Die Erzeugung elektrischer Energie in galvanischen Elementen.

1. Allgemeines 97
2. Die osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung nach Nernst . . . 98
3. Konzentrationsketten und Flüssigkeitsketten 103
4. Daniellsche Ketten 109
5. Normalelektroden und Einzelpotentiale der Metalle; Spannungsreihe 111
6. Die Spannungsreihe und die chemischen Vorgänge zwischen den Metallen . . 118

Seite
7. Potentiale der Halogene und des Sauerstoffs, Gasketten 123
8. Potentiale von Oxydations- und Reduktionsmitteln 127
9. Die Geschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen 135
10. Galvanische Elemente, Primärelemente mit Sauerstoffelektroden 137
11. Sekundärelemente, Akkumulatoren 140
a) Allgemeines 140
b) Der Kupfer-Zink-Sammler 141
c) Der Bleisammler 141
α) Theorie des Bleisammlers 141
β) Technische Herstellung des Bleisammlers 149
d) Der Eisen-Nickelsuperoxyd-Sammler 153

Kapitel 9.

Allgemeine Theorie der Elektrolyse.

1. Die Polarisationsspannung und Zersetzungsspannung 160
2. Die Elektrodenpotentiale beim Eintritt der Elektrolyse 162
3. Die Beziehungen der Elektrodenpotentiale zu Stromstärke und Stromdichte . 166
4. Geschwindigkeit elektrolytischer Vorgänge 170
5. Elektrolyse bei Anwesenheit verschiedener Kationen oder Anionen 172
6. Der Reststrom, Depolarisatoren 174

Kapitel 10.

Die elektrolytische Abscheidung von gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff.

1. Die Zersetzungsspannung des Wassers 177
2. Die Überspannung bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung 181
3. Die Überspannung bei der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung 184
4. Gründe für die Überspannung von Wasserstoff und Sauerstoff 187
5. Über die Entstehung von Ozon und von Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse des Wassers 190
6. Technische Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse wässeriger Lösungen 191

Kapitel 11.

Spezielle Elektrochemie der Metalle.

1. Die elektrolytische Abscheidung der Metalle an der Kathode 194
a) Einwirkung der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung auf Umfang und Möglichkeit der kathodischen Metallabscheidung 194
b) Entstehung von Legierungen an der Kathode 196
c) Die Form der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle 200
d) Das Verhalten von Anionen bildenden Elementen an der Kathode . . . 204
2. Das Verhalten der Metalle an der Anode 205
a) Allgemeines 205
b) Das Verhalten löslicher Anoden 205
I. Das Potential sich lösender Anoden 205
II. Das Verhalten einer chemisch einheitlichen, löslichen Anode 206
III. Das anodische Verhalten von Legierungen 207
IV. Wie verhält sich eine Metallanode, welche mehrere Arten von Ionen liefern kann? 212

c) Das Verhalten teilweise löslicher und unlöslicher Anoden. Der passive Zustand
d) Auftreten nicht leitender Überzüge auf der Anode . . . .
e) Anhang. Technische Herstellung unlöslicher Anoden, insbesondere der Kohlenanoden . . . .

Kapitel 12.

Anwendungen der Elektrochemie der Metalle.

1. Quantitative Bestimmung und Trennung von Metallen durch Elektrolyse . .
a) Theorie der quantitativen Abscheidung und Trennung der Metalle . . .
b) Ausführung quantitativer Metallbestimmungen . . . .
c) Bestimmung und Trennung einzelner Metalle . . . .
I. Silber . . . .
II. Kupfer . . . .
III. Quecksilber . . . .
IV. Nickel und Kobalt . . . .
V. Kadmium . . . .
VI. Zink . . . .
VII. Antimon und Zinn . . . .
VIII. Blei . . . .
2. Galvanostegie und Galvanoplastik . . . .
a) Allgemeines . . . .
b) Galvanostegie . . . .
I. Vernickelung . . . .
II. Verkupferung und Vermessingung . . . .
III. Versilberung . . . .
IV. Vergoldung . . . .
V. Verzinkung . . . .
c) Galvanoplastik . . . .
3. Die Elektrolyse wässeriger Lösungen in der Metallurgie . . . .
a) Allgemeines . . . .
b) Kupfer . . . .
α) Raffination . . . .
β) Arbeit mit unlöslichen Anoden . . . .
c) Silber . . . .
d) Gold . . . .
α) Raffination . . . .
β) Cyanidprozeß . . . .
e) Zinn . . . .
f) Blei . . . .
g) Nickel . . . .
h) Zink . . . .
i) Andere Metalle (Eisen, Kobalt, Kadmium, Thallium, Indium) . . . . . .
4. Gewinnung von Metallverbindungen aus löslichen Anoden (Hydroxyde, Bleiweiß, Chromgelb, Plumbisalze, Eisensäure) . . . .

Kapitel 13.

Elektrolytische Reduktion.

1. Theorie der elektrolytischen Reduktion . . . .
a) Allgemeines . . . .
b) Die elektrolytische Reduktion durch Ladungsänderung . . . .

Seite

c) Elektrolytische Reduktion unter Verminderung des Sauerstoffgehalts der Molekel des reduzierbaren Körpers 302
I. Die Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeit für diese elektrochemischen Vorgänge 302
II. Über die Beziehung des Kathodenpotentials zur Stromstärke und zur Konzentration des Depolarisators bei elektrolytischen Reduktionen im engeren Sinne 304
III. Katalytische Einflüsse des Kathodenmaterials 307
IV. Einfluß der Temperatur auf elektrolytische Reduktionen 310
V. Stufenweise Reduktion 311
d) Elektrolytische Reduktion unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung; Einfluß der Stromdichte auf die Stromausbeute bei der elektrolytischen Reduktion 313
e) Wirkung der Überspannung des Wasserstoffs auf die elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Körper 314
f) Verhinderung der elektrolytischen Reduktion 315
g) Einfluß sekundärer Vorgänge auf den Verlauf elektrolytischer Reduktionen 317
2. Anwendungen der elektrolytischen Reduktion 318
a) Allgemeines 318
b) Reduktion hochwertiger zu niederwertigen Kationen 319
c) Reduktion sauerstoffhaltiger Anionen, insbesondere der Salpetersäure und ihrer Salze 321
d) Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen 326
e) Elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Körper 335
I. Allgemeines 335
II. Reduktion von Ketonen 336
III. Reduktion von Harnsäureabkömmlingen, Säureamiden und -imiden . 337
f) Hydrierung ungesättigter Verbindungen 339

Kapitel 14.

Spezielle Elektrochemie der Halogene.

A. Theorie der anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse der Halogenverbindungen 341
1. Das Anodenpotential bei der Elektrolyse von Halogenverbindungen . . . 341
2. Die chemische Wechselwirkung der Halogene mit Alkalien 347
a) Die Entstehung der Hypohalogenite 348
b) Die Entstehung der Halogenate 351
3. Allgemeine Theorie der Elektrolyse von Halogenidlösungen 354
a) Mitwirkung der Hydroxylionen 354
b) Allgemeiner Verlauf der Entstehung von Hypohalogenit und Halogenat bei der Elektrolyse von Halogeniden 355
c) Elektrolyse der Hypobromite und Hypochlorite sowie der unterchlorigen Säuren 356
d) Allgemeine Bemerkungen 357
e) Elektrolytische Reduktion der Halogensauerstoffverbindungen 358
B. Anwendungen der Elektrolyse der Halogenverbindungen 359
1. Darstellung von Fluor 359
2. Elektrolyse von Alkalichloriden; Darstellung von Hypochloriten u. Chloraten 360
a) Spezielle Theorie der elektrolytischen Darstellung von Hypochlorit und Chlorat 360
α) in neutraler Lösung 360
β) in angesäuerter Lösung 364
γ) in alkalischer Lösung 365
δ) an Kohlenanoden 369

Seite
b) Elektrolytische Herstellung von Bleichlaugen (Hypochloriten) 373
c) Elektrolytische Herstellung chlorsaurer Salze 382
3. Elektrolyse von Alkalichloridlösungen; Darstellung von Alkalihydrat u. Chlor 385
a) Nebenvorgänge bei der elektrolytischen Entwicklung von Chlor (Elektrolyse der Salzsäure) 385
b) Allgemeine Gesichtspunkte für die elektrolytische Darstellung von Alkalihydrat und Chlor 390
c) Das Diaphragmenverfahren 394
α) Allgemeines 394
β) Theoretische Grundzüge des Diaphragmenverfahrens 395
γ) Die Stromausbeute an Alkali 395
δ) Die Stromausbeute an Chlor 401
ε) Die Art der Ausführung des Diaphragmenverfahrens 404
d) Das Glockenverfahren 409
α) Allgemeines 409
β) Theorie der Entstehung der Grenzschicht und der Stromausbeute beim Glockenverfahren 410
γ) Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit des Laugenzuflusses, der Stromstärke und der erreichten Alkalikonzentration 414
δ) Die Art der Ausführung des Glockenverfahrens 416
e) Das Quecksilberverfahren 418
α) Spezielle Theorie der Alkalichloridelektrolyse mit Quecksilberkathode 418
β) Arbeit mit Erzeugung und Zersetzung des Amalgams in getrennten Apparaten 421
γ) Arbeit mit Erzeugung u. Zersetzung des Amalgams im gleichen Apparat 422
δ) Versuche, den Quecksilberbedarf zu beschränken 426
f) Das Verfahren der Brüder Acker 427
4. Elektrolyse wässeriger Bromidlösungen 428
a) Theorie der Elektrolyse der Alkalibromide 428
b) Technische Anwendungen der Elektrolyse von Bromidlösungen 432
α) Darstellung von Bromaten 432
β) Gewinnung von Brom 432
5. Elektrolyse wässeriger Lösungen der Alkalijodide 434
6. Quantitative Trennung und Bestimmung der Halogene durch Elektrolyse . 436
7. Sekundäre Vorgänge bei der Elektrolyse von Halogenverbindungen; Darstellung von Jodoform, Bromoform usf. 439

Kapitel 15.

Elektrolytische Oxydation.

1. Theorie der elektrolytischen Oxydation 444
a) Allgemeines 444
b) Elektrolytische Oxydation unter Änderung von Ionenladungen 444
c) Elektrolytische Oxydation unter Vermehrung des Sauerstoff- bzw. Verminderung des Wasserstoffgehalts von Verbindungen 446
α) Die Geschwindigkeit solcher Vorgänge ist eine beschränkte 446
β) Der Einfluß der OH'-Konzentration an der Anode 448
γ) Der Einfluß des Anodenmaterials auf elektrolytische Oxydationen . . 448
δ) Der Einfluß der Temperatur auf elektrolytische Oxydationen 453
ε) Der Einfluß der Stromdichte auf elektrolytische Oxydationen 454
ζ) Der Einfluß im Elektrolyten vorhandener Katalysatoren auf den Verlauf elektrolytischer Oxydationen 455
η) Die Frage der Entladung der Anionen von Sauerstoffsäuren 458

Seite
Anwendungen der elektrolytischen Oxydation 460
a) Isomere Umwandlungen von Ionen an der Anode 460
α) Oxydation von Kationen 460
β) Oxydation von Anionen 465
γ) Oxydation von Kationen zu Anionen 466
b) Polymerisation von Anionen 468
c) Das Verhalten der Alkalisalze aliphatischer Säuren an der Anode 477
α) Die Elektrolyse des Kaliumacetats 477
β) Die Elektrolyse der Alkalisalze der Homologen der Essigsäure 481
γ) Die Elektrolyse der Salze von Dikarbonsäuren 482
δ) Die Elektrolyse der Alkalisalze von Oxy- und von Ketosäuren 484
ε) Die Elektrolyse von Gemischen der Alkalisalze verschiedener Säuren . 485
ζ) Die Elektrolyse der Natriumverbindungen von Körpern der Art des Malonsäureesters 487
d) Elektrolytische Oxydation von Anionen zu sauerstoffreicheren Anionen . . 487
e) Unmittelbare elektrolytische Oxydation nicht ionisierter Molekeln 491

Kapitel 1.

elektrische Energie und der elektrische Gleichstrom im allgemeinen.

1. Allgemeines über elektrische Energie.

Die Elektrochemie ist die Lehre von den gegenseitigen Umwandlungen rischer und chemischer Energie ineinander.

Eine jede Energieform stellt sich dar als das Produkt zweier Faktoren, eines nsitäts- und eines Kapazitätsfaktors. Sei der erstere mit i, der zweite mit c ichnet, so gilt für eine Energiegröße A ganz allgemein $A = i^m \cdot c^n$.

Um diese Beziehung zu erläutern, sei daran erinnert, daß die Energie einer chanisch bewegten Masse gegeben ist durch den Ausdruck $\frac{m}{2} \cdot v^2$, wo m die sse, v deren Geschwindigkeit bedeutet. Hier ist es die stoffliche Masse, lche die Bewegungsenergie gewissermaßen aufnimmt; sie stellt den Kapazitätstor für diese Energie vor. Die Geschwindigkeit dagegen bedeutet die Intenät, mit welcher die Bewegungsenergie sich betätigt, den Intensitätsfaktor; seiner eiten Potenz ist, wie die Mechanik lehrt, die Bewegungsenergie proportional.

Ganz analog verhält sich auch die elektrische Energie. Bei ihr heißt der ntensitätsfaktor E die Spannung oder das Potential der Elektrizität, der Kapazitätsktor B die Elektrizitätsmenge. Da stets eine Energieform als solche verchwindet, d. h. in eine oder mehrere andere Energieformen von äquivalentem etrage übergeht, wenn sie sich betätigt, so wird elektrische Arbeit verrichtet adurch, daß eine gewisse Elektrizitätsmenge (B) mit bestimmter Intensität oder pannung (E) verschwindet. Die einfachste, aber später noch als zutreffend zu eweisende Annahme ist es, daß die elektrische Energie A gleich dem Produkt ler ersten Potenzen dieser Faktoren, also $A = E \cdot B$, ist.

Der menschliche Organismus hat keinen Sinn zur unmittelbaren Wahrnehmung elektrischer Vorgänge, deren Vorhandensein sich dem menschlichen Geiste stets nur dadurch verrät, daß sie unmittelbar sinnfällige Erscheinungen erst hervorrufen. Zur Erleichterung des Verständnisses elektrischer Vorgänge tut man daher oft gut, sie mit analogen Erscheinungen zu vergleichen, welche für uns ohne weiteres anschaulich sind.

Sehr zweckmäßig ist z. B. der Vergleich der Elektrizitätsbetätigung mit der Wirksamkeit einer gehobenen Wassermasse. Diese wird um so kräftiger sein, je größer die Wassermenge ist, und je größere Geschwindigkeit sie beim Fall auf die Erdoberfläche erlangen kann, je höher sie also über diese gehoben wurde. Der Wassermasse entspricht die Elektrizitätsmenge, ihrer Hubhöhe die elektrische Spannung.

Eine gehobene Wassermasse kann sich nun, wenn sie zur Erdoberfläche zurückkehrt, auf zwei Arten betätigen: entweder so, wie wir es z. B. an einem

gestauten Wasserfall kennen, welchem von Zeit zu Zeit durch Öffnen einer Schleuse freie Bahn gegeben wird, und der sich nach jedem Geöffnetsein neu aufstauen muß, oder in ununterbrochenem Strome, indem z. B. in einem Fluß das Wasser von der Quelle, zu welcher es gehoben war, nach der Mündung fließt. Der ersteren Art der Wasserbewegung entspricht die Art der Elektrizitätsbewegung, welche man beobachtet, wenn die elektrischen Ladungen von den Kondensatoren einer Elektrisiermaschine von Zeit zu Zeit in Gestalt von Funken die trennenden Luftschichten durchbrechen; wir sprechen dann von der Betätigung der sogenannten Reibungselektrizität oder statischen Elektrizität. Der Bewegung eines ununterbrochen talab fließenden Wasserstromes entspricht es, wenn aus einer ununterbrochen aus andersartiger Energie Elektrizität liefernden Quelle diese ebenso ununterbrochen abfließt. Derartig wirkende Quellen für elektrische Energie sind einerseits Apparate, die man galvanische Elemente nennt, anderseits solche, welche als Dynamomaschinen bezeichnet werden. Ebenso wie für technische Nutzbarkeit fast nur der regelmäßig fließende Wasserstrom in Frage kommt, so ist wesentlich fast nur der elektrische Strom diejenige Betätigungsart elektrischer Energie, welche für deren Umwandlung in andere Energieformen praktisch benutzt wird.

2. Die allgemeinen Eigenschaften des elektrischen Gleichstromes.

Nehmen wir eine Elektrizitätsquelle der eben geschilderten Art, etwa ein galvanisches Element, als vorhanden an, ohne zunächst der Frage nach dem Zustandekommen der elektrischen Energie in ihm näher zu treten. Ein solches galvanisches Element ist z. B. das Daniellsche Element, bei welchem ein Kupferblech in Kupfersulfatlösung sich in einer porösen Tonzelle befindet, und diese in einem mit Zinksulfatlösung beschickten Glasbecher steht, während in diesen ein Zinkblech eingetaucht ist. Verbindet man das Kupferblech, den Kupferpol, mit dem Zinkpol durch einen Metalldraht, so fließt alsbald durch diesen ein elektrischer Strom.

Unmittelbar können wir ihn, wie schon gesagt, nicht wahrnehmen; dagegen läßt sich feststellen, daß der Schließungsdraht z. B. seine Temperatur erhöht, oder daß er, an einer Magnetnadel vorübergeführt, diese aus ihrer natürlichen Lage ablenkt. Hierbei zeigt sich nun aber alsbald, daß es nicht gleichgültig ist, an welches Ende der in bestimmter Weise zum Magneten angeordneten Strombahn der Zinkpol oder der Kupferpol des Elementes angeschlossen wird. Je nachdem an das eine Ende des Leiters der eine oder der andere Pol angelegt wird, erfolgt die Ablenkung der Magnetnadel im einen oder im entgegengesetzten Sinne. Bei einem elektrischen Strome muß man also von einer bestimmten Richtung sprechen.

Diese prägt sich ebenfalls aus, wenn man in den Weg des Stromes eine Flüssigkeit, eine Lösung, einschaltet, welche dem Strom den Durchtritt gestattet, ihn zu leiten vermag. Dann treten an den beiden Metallteilen, welche den Strom von den Polen des Elementes in die Lösung führen, bestimmte chemische Vorgänge ein, deren Erzeugnisse im chemischen Gegensatz zueinander stehen. Enthält die Lösung z. B. Kupfersulfat, so wird ein Kupferblech, welches den Strom vom Kupferpol des Elementes zuführt, zu Kupfersulfat gelöst, während am entgegengesetzten Pol Kupfer aus der Lösung niedergeschlagen wird.

Kräftigere Wirkungen als mit Hilfe eines Daniellschen Elementes vollzieht man mittels eines Bleisammlers, d. h. eines galvanischen Elementes, in welchem eine mit Bleischwamm und eine mit Bleisuperoxyd überzogene Bleiplatte einander gegenüber, aber ohne sich zu berühren, in verdünnte Schwefelsäure eingestellt sind. Hier zeigt, wenn man von ihm Strom in Kupfersulfat leitet, der Superoxydpol dieselbe Eigenart wie der Kupferpol im Daniellschen Element. Schaltet man mehrere solcher Sammler so, daß immer die Bleiplatte des einen mit der Superoxydplatte des folgenden verbunden ist, zu einer Batterie und leitet den Strom mittels zweier Platinbleche in Schwefelsäure, so scheidet sich am Super-

pol Sauerstoff, am Bleipol Wasserstoff ab, und nimmt man Natriumsulfat-ung, so beobachtet man, daß gleichzeitig mit dem Auftreten jener Gase am erstoffpol die Lösung sauer, am Wasserstoffpol alkalisch wird.

Die gleichen magnetischen und chemischen Wirkungen kann man auch er-ielen, wenn man Reibungselektrizität sich vorüber an einer Magnetnadel oder rch die genannten Flüssigkeiten ausgleichen läßt.

Wenn durch Aneinanderreiben zweier verschiedenen Körper diese sich elek-risch laden, so stellt man sich gewöhnlich vor, daß auf den beiden Körpern zwei Arten der Elektrizität entstehen von entgegengesetzten Eigenschaften, positive und negative Elektrizität; und zwar nennt man positiv diejenige Elektrizitätsart, welche beim Reiben von Glas mit Metall auf dem Glase entsteht, während das Metall negativ elektrisch wird. Die Elektrizität unterliegt nun dem Gesetz, daß stets gleiche Mengen positiver und negativer Elektrizität, niemals die eine ohne den ihr genau gleichen Betrag der anderen, entstehen. Diese können Arbeit leisten, indem sie sich miteinander wieder vereinigen und dabei sich zur Elektrizitätsmenge Null addieren, als Elektrizität verschwinden.

Hiernach haben wir uns vorzustellen, daß eine elektrische Stromquelle dauernd gleiche Mengen positiver und negativer Elektrizität erzeugt, welche von zwei Stellen von ihr aus sich einander entgegen durch einen diese beiden Stellen verbindenden Leiter, einen Stromkreis, bewegen und dadurch fortdauernd als Elektrizität wieder verschwinden. Da die positive Reibungselektrizität dieselben Wirkungen vollzieht wie die vom Kupferpol oder Bleisuperoxydpol der vorerwähnten Elemente abströmende Elektrizität, so bezeichnet man den von diesen Polen ausgehenden Strom als den positiven, den entgegengesetzten als den negativen Strom. Die chemischen Wirkungen des ersteren bestehen nach dem Gesagten im Auflösen von Metallen, Erzeugen von Sauerstoff und freier Säure, die des letzteren im Abscheiden von Metallen oder Wasserstoff oder in der Erzeugung freier Basis; es sind also die chemischen Wirkungen einer Elektrizitätsart einander verwandt und denen der anderen entgegengesetzt.

Man benutzt diese Wirkungen oft, um die Richtung eines Stromes festzustellen. Sehr bequem hierzu ist sogenanntes Polreagenzpapier, ein mit einer was Phenolphthaleïn enthaltenden Natriumsulfatlösung getränktes Papier, welches an feucht auf ein Glasplättchen legt und mit den beiden von der Stromquelle mmenden Zweigen der Stromleitung berührt; an der Eintrittsstelle des negativen romes färbt sich dann das Papier infolge von Bildung freien Alkalis rot.

Die Gegeneinanderbewegung beider Elektrizitätsarten in einem metallischen iter kann man sich nun etwa so denken, daß die beiden Elektrizitätsarten von r Stromquelle aus in äußerst schneller Aufeinanderfolge abwechselnd jede für ch die Strombahn durchlaufen und jedesmal erst dann verschwinden, wenn sie f die Austrittsstelle der ihnen entgegengesetzten Elektrizitätsart gelangt sind. as Resultat hiervon ist, daß durch jeden Querschnitt eines metallischen Leiters jedem immerhin eine sehr große Anzahl solcher Wechsel umfassenden Augenlicke gleich viel positive und negative Elektrizität hindurchgeht. Strömt also ie Elektrizitätsmenge M durch einen Leiter, so geschieht dies so, daß die Menge $\frac{M}{2}$ als positive und gleichzeitig $\frac{M}{2}$ als negative Elektrizität jeden Querschnitt assiert. Bezeichnet man die Elektrizitätsart mit $+$ oder $-$, und nennt auch die Richtung der ersteren $+$, die der letzteren $-$, so ergibt sich als die Summe dieser Gegeneinanderbewegungen:

$$\left(+\cdot+\frac{M}{2}\right)+\left(-\cdot-\frac{M}{2}\right)=+M,$$

d. h. man kann, wenn man die Elektrizitätsbewegung nur in ihrer Gesamtheit und Gesamtwirkung betrachten will, die Vorstellung dahin vereinfachen, daß man

die gesamte Elektrizitätsmenge als positive, oder natürlich auch als negative, ausschließlich in der Richtung des positiven oder des negativen Stromes fließend annimmt. Spricht man in diesem Sinne vom Strome schlechthin, so meint man stets den positiven Strom.

Damit können wir wieder zu unserem Gleichnis zwischen strömender Elektrizität und strömendem Wasser zurückkehren. Letzteres bewegt sich nur dann, wenn zwischen Ausgangs- und Endpunkt des Stromes ein Druckunterschied besteht. Je größer dieser ist, um so mehr Wasser fließt, die sich seiner Fortbewegung entgegensetzenden Reibungswiderstände überwindend, in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt etwa einer Wasserleitung, um so größer ist die Stärke des Stromes. Ganz entsprechend entsteht der elektrische Strom nur dadurch, daß zwischen den beiden Stellen, an welchen Elektrizität entsteht, und zwischen denen sie strömen soll, ein verschiedener Elektrizitätsdruck, eine elektrische „Potentialdifferenz“ oder „Spannungsdifferenz“ E besteht. Je größer diese ist, um so größere Elektrizitätsmengen oder Strommengen kann sie auch in gegebener Zeit durch einen Querschnitt eines gegebenen Leiters hindurchtreiben, um so größere Stärke schreibt man dem elektrischen Strom zu, indem man mit Stromstärke die auf die Zeiteinheit bezogene Strommenge bezeichnet.

Die unter einem gegebenen Spannungsabfall einen Leiter durchfließende Stromstärke ist nun stets eine mehr oder weniger beschränkte. Diese Tatsache führt zu der Vorstellung, daß der Elektrizitätsbewegung in einem Leiter stets Widerstände sich entgegensetzen, die man als elektrische Widerstände bezeichnet, und welche überwunden werden müssen, wenn der Strom fließen soll. Je größer diese sind, um so weniger Strom kann unter einer gegebenen Druckdifferenz einen Querschnitt durchfließen, um so geringer ist die Stromstärke. Bezeichnet man diese mit J, die Spannungsdifferenz mit E und den Widerstand des Stromkreises mit W, so gilt das Gesetz:

$$J = c\frac{E}{W},$$

wobei c einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Richtet man die Einheiten, in denen J, E und W gemessen werden, so ein, daß $c = 1$ wird, so wird

$$J = \frac{E}{W}, \quad \text{oder} \quad E = J \cdot W.$$

Dieses von Ohm aufgestellte Gesetz ist das Grundgesetz für die Bewegung elektrischer Gleichströme in metallischen und elektrolytischen Leitern.

Bezüglich des elektrischen Widerstandes eines Stromkreises ist stets zu beachten, daß der Strom den ganzen Stromkreis, also nicht nur den äußeren Schließungskreis, sondern auch die Stromquelle durchfließt, deren Pole räumlich voneinander getrennt sind. Der Widerstand W setzt sich daher zusammen aus der Summe des äußeren (W_a) und des inneren Widerstandes (W_i).

Für den Widerstand eines Drahtleiters gilt das Gesetz, daß er proportional der Länge (l) und umgekehrt proportional dem Querschnitt (f) des metallischen Leiters ist:

$$W = r\frac{l}{f}.$$

Hierin bedeutet r eine Konstante, welche von der Natur des Materials des Leiters, seiner chemischen und mechanischen Beschaffenheit sowie von seiner Temperatur abhängt. Geben wir l und f jedesmal dieselben Werte, so erhalten wir, wenn r für irgend ein Metall $= 1$ gesetzt wird, auch für andere Stoffe auf diese Einheit bezogene Werte von r, welche uns sagen, um den wievielfachen Betrag der Widerstand eines Leiters sich ändert, wenn man das für die Einheit gewählte Material durch ein anderes von den gleichen Abmessungen ersetzt. Diese Werte für r nennt man den relativen Widerstand der betreffenden Stoffe.

Als Einheitsstoff nimmt man, wie es zuerst WERNER VON SIEMENS vorschlug, Quecksilber, und zwar bei 0°. Dann haben sich für andere, zur Stromleitung nutzte Stoffe folgende Werte des relativen Widerstandes bei 0° ergeben:

Quecksilber	1
Blei	0,20
Platin	0,137
Eisen	0,09—0,15
Zink	0,060
Kupfer	0,0167
Silber	0,015
Messing	0,07—0,09
Neusilber	0,15—0,40
Graphit	12
Lichtkohle	39—55
Bleisuperoxydpulver gepreßt[1]	2,3.

Man sieht, daß der elektrische Widerstand der reinen Metalle sehr verhieden ist, aber meist erheblich kleiner als der der legierten Metalle. Auch die Art der mechanischen Bearbeitung nicht ohne Einfluß auf den Widerstand. eben den Metallen finden sich in obiger Übersicht auch Kohle, Graphit und eisuperoxyd im Hinblick auf ihre praktische Bedeutung als Stromleiter angeführt.

Von großer Wichtigkeit für den Leitungswiderstand ist die Temperatur ϑ, deren eigerung fast stets eine Vergrößerung des Widerstandes der metallischen Leiter rbeiführt, und zwar in erster Annäherung entsprechend der Formel

$$W_\vartheta = W_{\vartheta_0}\left[1 + \alpha\,(\vartheta - \vartheta_0)\right].$$

ie Größe α heißt der Temperaturkoeffizient; er ist für Metalle also allgemein ositiv und beträgt für Quecksilber 0,00088, für die anderen oben angeführten letalle 0,004: für Legierungen ist er stets kleiner, für Graphit und Kohle negativ.

Da der Strom einen Leiter beim Durchfließen stets erwärmt, muß er, wenn positiv ist, auch seinen Widerstand vergrößern. Es ist daher für Herstellung nd praktische Benutzung von Widerständen von genau bekanntem Betrage sehr ichtig, daß es nach FEUSSNER und LINDECK[2]) gewisse Kupfer-Mangan-, bzw. upfer-Nickellegierungen gibt, welche einen außerordentlich kleinen Temperaturoeffizienten besitzen. Als solche Legierungen kommen das Manganin (83,4% *Cu*, 2,3% *Mn*, 4,0% *Ni*) und das Konstantan (60% *Cu*, 40% *Ni*) in den Handel, eren spezifischer Widerstand 0,43 bzw. 0,50 mal so groß wie der des Quecklbers von 0° ist.

Der Widerstand kann an einzelnen Stellen der Strombahn, die sich vielleicht weitern und verengern kann, ein verschiedener sein; nach dem OHMschen Gesetz er kommt für die Stromstärke nur der Gesamtwiderstand in Frage; es ist also e Stromstärke im gesamten Stromkreise dieselbe, durch jeden Querschnitt des romkreises fließt also in der gleichen Zeit die gleiche Strommenge. Sind nun er an verschiedenen Stellen die Querschnitte verschieden, so durchströmt die eiche Stromstärke hier sehr verschieden große Flächen; bezeichnet man die f die Flächeneinheit bezogene Stromstärke als die **Stromdichte**, so folgt, aß in einem Stromkreise der Strom bei gleicher **Stromstärke** mit sehr verhiedener **Stromdichte** fließen kann.

Das Fließen eines elektrischen Stromes durch einen Leiter kommt, wie ir sahen, dadurch zustande, daß in der Strombahn ein elektrisches Spannungsefälle von den stromliefernden Kräften aufrecht erhalten wird, und daß dauernd ie unter diesem Druck fließenden Elektrizitätsmengen im Leiter als solche verchwinden, also auch mit ihnen stets das sie treibende Spannungsgefälle, falls ieses durch die Stromquelle nicht immer wieder neu ergänzt wird.

[1] F. STREINTZ, Drudes Ann. 9, 860 (1902).
[2] Elektrotech. Zeitschr. 1890, 594; 1892, 99.

In einer Wasserleitung, welche von einem hochgelegenen Staubecken aus Wasser etwa in immer tiefere Teile einer Stadt verteilt, herrscht insgesamt ein bestimmter Wasserdruck, welcher durch den Höhenunterschied zwischen dem Staubecken und dem tiefsten Punkte der Wasserleitung gegeben ist. Nehmen wir in letzterer beliebige Punkte, so wird an jedem derselben ein gewisser Wasserdruck herrschen, der aber, solange in der Leitung Wasserbewegung herrscht, kleiner ist als der in der Leitung vorhandene Höchstdruck und von diesem um so mehr sich unterscheidet, je tiefer der genannte Punkt unter dem Staubecken liegt. Zwischen zwei Punkten der Wasserleitung herrscht, sofern ihre Höhenlage verschieden ist, ein Druckunterschied, welcher ein um so kleinerer Bruchteil des Höchstdruckes in der Leitung ist, je geringer der Niveauunterschied der gedachten beiden Punkte im Vergleich zum maximalen Höhenunterschied in der Wasserleitung ist.

Ganz analog steht es mit der Spannung, dem Elektrizitätsdruck, in einem elektrischen Stromkreise. Denken wir uns wieder die gesamte Strommenge hier als einer einzigen Elektrizitätsart angehörig in einer Richtung strömend, so können wir uns zunächst einmal die Stromquelle als in einem einzigen Pol bestehend vorstellen, von dessen einer Seite der Strom abfließt, um nach Durchfließen des Stromkreises an der anderen Seite zu münden. Seien beide Seiten des Pols einander unendlich nahe, so wird am Pole der Elektrizitätsdruck auf der Einmündungsseite seinen Tiefpunkt erreicht haben, gleich Null sein. Die elektrische Spannung zwischen beiden Seiten des so gedachten Pols ist dann der in obigem Vergleich betrachteten maximalen Druckhöhe analog, es ist die maximale Spannungsdifferenz im Stromkreise. Sie ist allein bedingt durch die Natur der Stromquelle; sie verschwindet, während Strom fließt fortdauernd und wird gleichzeitig von der Stromquelle immer wieder erzeugt. Solange diese unverändert ist, bleibt diese maximale Spannungsdifferenz konstant aufrecht erhalten; man bezeichnet sie als die elektromotorische Kraft (EMK) der Stromquelle. Betrachtet man statt der beiden Seiten des gedachten Poles zwei beliebige Punkte eines stromdurchflossenen Bahnteiles, so wird zwischen ihnen ein Spannungsunterschied herrschen, welcher veränderlich ist, je nach der Lage dieser Punkte; er wird sich von der EMK um so mehr unterscheiden, je näher die beiden Punkte auf der Strombahn aneinander liegen.

Denken wir uns die zwischen den beiden Seiten des gedachten Pols liegende Stromleitung aus einem gleichförmigen Drahte bestehend, welcher wagerecht ausgespannt sei, etwa AB (Fig. 1). Dann soll die EMK der Stromquelle durch die in A errichtete Senkrechte AC gegeben sein. Da dieser Druck verbraucht wird, um den in der ganzen Strombahn als gleichmäßig angenommenen Widerstand zu überwinden, so wird die Spannung von A nach B auch gleichmäßig abnehmen, also längs der geraden Linie CB. Wollen wir nun den Spannungsunterschied zwischen zwei beliebigen Punkten des Leiters AB, etwa D und F, aufsuchen, so haben wir nur in D und F Senkrechte zu errichten; ihre Längen bis zu den Schnittpunkten mit CB, also DE und FG, entsprechen den in D und F herrschenden elektrischen Drucken, die Strecke EH der zwischen beiden bestehenden Druckdifferenz. Da sich nun verhält $EH : AC = DF : AB$, so folgt, daß sich bei gleichmäßigem Widerstande in der Strombahn der Spannungsunterschied zwischen zwei Punkten zum Spannungsunterschied in der ganzen Strombahn

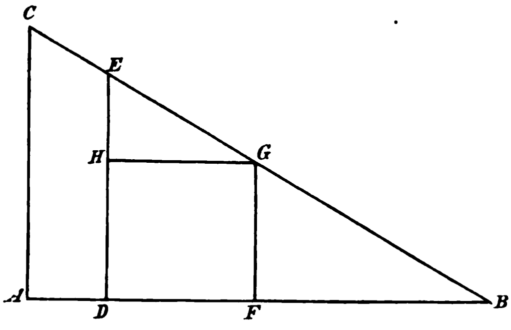


Fig. 1.

ält wie die Entfernung zwischen den beiden Punkten zur Länge der ganzen mbahn.

Da der Spannungsabfall in einem nur aus metallischen Leitern gebildeten mkreise nur durch Widerstandsüberwindungen bedingt ist, und im eben be- chenen einfachen Fall die Weglänge zwischen zwei Punkten das Maß des lerstandes ist, so kann man allgemeiner sagen: Der Spannungsabfall zwischen i Punkten eines Leiters verhält sich zum Spannungsabfall in der ganzen ombahn, wie der Widerstand zwischen diesen Punkten zum Gesamtwiderstande Strombahn. Würde nun aber statt Widerstandsüberwindung irgend welche lere Arbeit, z. B. chemische Arbeit, zwischen den beiden gedachten Punkten leisten sein, so wäre wieder der Spannungsabfall zwischen ihnen proportional geleisteten Arbeit, und man kann daher schließlich ganz allgemein sagen: Der annungsabfall zwischen zwei Punkten einer Strombahn verhält sich zum Span- ngsabfall in der ganzen Strombahn, wie die zwischen diesen beiden Punkten m Strome zu leistende Arbeit zu der von ihm im ganzen Stromkreise zu ver- htenden Arbeit.

Die oben gemachte Annahme, daß die Stromquelle für den insgesamt als sitiv betrachteten Strom in einen einzigen ausdehnungslosen Pol zusammen- drängt sei, ist nun, wenn wir beide gegeneinderströmenden Elektrizitätsarten Betracht ziehen, offenbar identisch mit einer Vorstellung, nach welcher in ner Stromquelle der positive und der negative Pol unendlich wenig voneinander tfernt seien. Eine solche ideale Stromquelle gibt es aber nicht, sondern stets id deren Pole räumlich voneinander getrennt, und zwischen ihnen befindet ch, wie oben schon hervorgehoben, stets ein mehr oder weniger großer Wider- nd, der innere Widerstand der Stromquelle, welchen der Strom auch durch- eßen muß, um die Strombahn völlig zu durchlaufen. Die beiden Pole einer romquelle, welche in einen Stromkreis Strom liefert, sind also auch zwei im romkreise liegende Punkte, für deren Spannungsunterschied im Vergleich zur IK der Stromquelle das oben Gesagte gilt.

Der Spannungsabfall von einem Pol der Stromquelle zum anderen längs r äußeren Strombahn heißt die Klemmenspannung der Stromquelle; sie ist o stets kleiner als deren EMK und ist variabel. Sie stellt den in einem romkreise nutzbar gemachten Bruchteil der EMK der Stromquelle vor.

Nach dem oben Gesagten besteht zwischen der EMK und der Klemmen- annung Kl einer Stromquelle, wenn deren innerer Widerstand W_i ist und die beit im äußeren Stromkreise nur in Überwindung des Widerstandes W_a besteht, Beziehung:

$$\text{EMK} : Kl = (W_i + W_a) : W_a,$$

o:

$$Kl = \text{EMK} \cdot \frac{W_a}{W_a + W_i},$$

n. die Klemmenspannung einer Stromquelle ist von deren elektromotorischer aft um so mehr verschieden, je größer der innere Widerstand der Strom- elle im Vergleich zum äußeren, bzw. zu der im Schließungskreise zu leisten- n Arbeit ist. Typen für Stromquellen sehr verschiedenen inneren Widerstan- s sind das Daniellsche Element und der Bleisammler: die zwischen die Platten s ersteren geschaltete poröse Tonzelle vermindert den zum Durchtritt des romes verfügbaren Querschnitt so stark, daß hier der Widerstand außerordent- h viel größer ist als im Bleisammler, wo sehr breite Platten sich unmittelbar hr nahe gegenüberstehen.

Man sieht auch, daß Kl, die von einer Stromquelle in einen Stromkreis neingesandte Spannung nur dann streng genommen der für die Charakte- sierung einer Stromquelle sehr wichtigen EMK gleichen wird, wenn, im Vergleich

zu W_i der äußere Widerstand $W_a = \infty$ ist, d. h. wenn die Stromquelle keinen Strom liefert, stromlos ist.

Da $\frac{\text{EMK}}{W_i + W_a} = J$ ist, folgt aus obiger Beziehung auch: $Kl = J W_a$; beachtet man, daß $J W_a + J W_i = \text{EMK}$, so folgt für die Klemmenspannung auch der Ausdruck:

$$Kl = \text{EMK} - J W_i,$$

d. h. von der EMK einer Stromquelle kann man einen um so kleineren Anteil im äußeren Stromkreise nutzbar machen, je größer ihr innerer Widerstand ist, und je höhere Stromstärken man von ihr entnimmt.

Die elektromotorische Kraft einer Stromquelle, welche wieder als ein galvanisches Element angenommen sei, ist, wie erwähnt, eine durch dessen Natur gegebene Konstante. Soll für einen Stromkreis die EMK beliebig verändert werden, so erreicht man dies durch geeignete Schaltung der Elemente zum Stromkreise.

Braucht man in einem Stromkreise eine kleinere Spannung als die EMK eines vorhandenen Elementes E (Fig. 2), so schließt man dieses durch einen Widerstand AB von erheblicherem Betrage, der etwa als Draht von gleichem Querschnitte ausgespannt sei. Auf diesem „Gefällsdraht" beweglich sei der Gleitkontakt C. Durch beliebige Veränderung etwa der Entfernung AC kann zwischen A und C eine Spannungsdifferenz von jedem beliebigen Teilbetrage des zwischen A und B herrschenden Spannungsabfalles hergestellt werden. Zweigt man dann von A und C einen Stromkreis ab, so geht Strom in diesen mit dem Spannungsunterschied AC über, welcher also die EMK im abgezweigten Stromkreise darstellt. Unter diesem Spannungsunterschied findet Elektrizitätsbewegung statt in AC und ADC. Bietet die Strecke AC den Widerstand W_1 und ADC[1]) den Widerstand W_2, so ist $J_1 W_1 = J_2 W_2$, wo J_1 und J_2 die in AC und ADC herrschenden Stromstärken bedeuten. Ihre Summe ist gleich der im Stromkreise EAB vorhandenen.

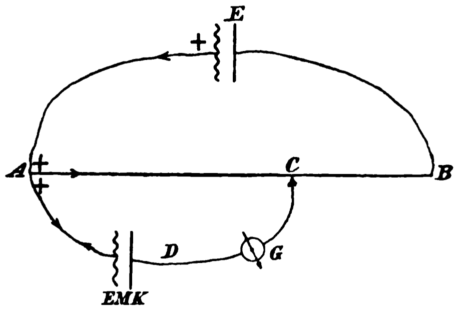


Fig. 2.

Will man aber in einem Stromkreise über eine höhere EMK verfügen, als sie ein einzelnes Element zu geben vermag, so schaltet man mehrere derselben so, daß immer z. B. der negative Pol des voraufgehenden mit dem positiven Pol des folgenden verbunden ist; man nennt dies Hintereinanderschaltung der Elemente (Fig. 3). Sind n solcher so geschaltet, so bilden sie gewissermaßen ein Element, dessen $\text{EMK}' = n \times$ der EMK des einzelnen ist, gerade wie eine Reihe treppenförmig übereinandergeschalteter, abgeschlossener Wasserbassins einer Druckhöhe entspricht, welche der Summe ihrer Einzeldruckhöhen gleich ist. Für die Klemmenspannung Kl' einer solchen Batterie gegenüber einem äußeren Stromkreise von gegebenem Widerstande W_a gilt aber

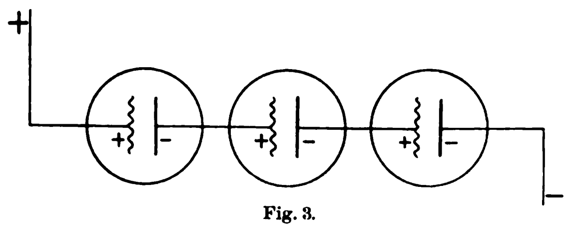


Fig. 3.

$$Kl' = n \cdot \text{EMK} \cdot \frac{W_a}{W_a + n W_i},$$

[1]) Die in Fig. 2 in ADC eingezeichnete EMK und das Galvanometer G beziehen sich auf spätere Betrachtungen.

d. h. die Klemmenspannung einer Batterie von n hintereinandergeschalteten Elementen ist nur dann auch annähernd das n-fache der Klemmenspannung eines Elementes, wenn dessen innerer Widerstand klein ist gegenüber dem äußeren.

Man kann nun aber mehrere Elemente derselben Art auch „parallel" d. h. so schalten, daß alle negativen Pole unter sich und alle positiven Pole unter sich verbunden sind. Man nennt dies Nebeneinanderschaltung von Elementen (Fig. 4). Für die EMK im Stromkreise bedeutet dies offenbar keine Änderung gegenüber der Anwendung nur eines Elementes. Der praktische Nutzen solcher Schaltweise kann erst weiter unten dargetan werden (S. 43).

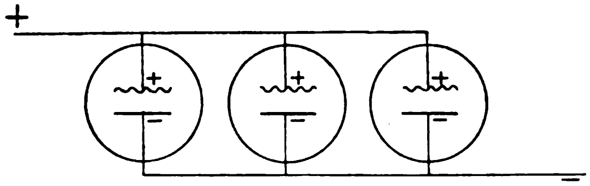


Fig. 4.

3. Die Maße für die elektrischen Größen.

Die in einem Stromkreise sich betätigende elektrische Energie kann, wie das vorangehende Kapitel gelehrt hat, quantitativ ermittelt werden, wenn man für diesen Stromkreis folgende Größen quantitativ bestimmen kann:

die Strommenge, bzw. die Stromstärke;
den Widerstand;
die elektromotorische Kraft oder die Spannung.

Von diesen drei Größen ist stets, wenn zwei von ihnen bekannt sind, nach dem Ohmschen Gesetz die dritte gegeben.

Um solche Größen zu bestimmen, muß man sie in gewissen Einheiten messen. Solche Einheiten sind im Verlauf langer und mühseliger experimenteller und theoretischer Arbeiten ermittelt, durch Übereinkunft festgelegt und mit den Namen berühmter Elektriker benannt worden.

Es ist hier nicht der Ort, die Wege, auf denen man zu diesen Einheiten gelangte,[1]) darzulegen; es muß genügen, die nunmehr festgelegten elektrischen Maßeinheiten in ihren praktisch benutzten Formen zu kennzeichnen.

Die Einheit der Strommenge, das Coulomb, ist diejenige Strommenge, welche 1,118 mg Silber[2]) aus einer Silbernitratlösung abzuscheiden vermag.

Da die Einheit der Zeit die Sekunde ist, und die auf die Zeit bezogene Strommenge die Stromstärke mißt, so ist die Einheit der Stromstärke, das Ampere, diejenige Stromstärke, bei welcher in 1 Sekunde 1 Coulomb den Stromkreis durchfließt. Der Ausdruck Amperestunde bedeutet, da hierbei eine Stromstärke wieder mit einer Zeit multipliziert wird, eine Strommenge, welche für 1 Stunde 1 Ampere oder auch für n Stunden $1/n$ Ampere liefert und offenbar = 3600 Coulomb ist.

Die Einheit des Widerstandes, das Ohm, ist gegeben durch den Widerstand eines Quecksilberfadens von 0° und von 106,3 cm Länge, dessen Masse 14,4521 g, dessen Querschnitt daher durchweg 1 qmm beträgt. Eine ältere, gelegentlich noch benutzte, von Werner v. Siemens angegebene Widerstandseinheit, das Siemens, unterscheidet sich vom Ohm nur dadurch, daß ihre Länge 100,0 cm beträgt, 1 Ohm also = 1,063 Siemens ist.

---

1) S. Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik, S. 1—13.

2) Die neueren sehr genauen Bestimmungen von Th. Richards und G. Heimrod (Zeitschr. phys. Ch. 41, 328 (1902) führen zu dem Wert 1,1175 mg Ag, woraus für $1 F$ (s. unten S. 38) 96580 Coulombs folgt. Die Entscheidung über die Annahme dieses Wertes steht noch aus, deshalb ist hier noch der ältere Wert benutzt. Eine baldige Ordnung der Angelegenheit vonseiten der mit der Überwachung der Maßeinheiten Betrauten wäre erwünscht.

Die Spannung, welche in einem Leiter von 1 Ohm Widerstand die stärke von 1 Ampere ergibt, gilt als Einheit der Spannung und heißt das Ein Element, dessen EMK genau 1 Volt beträgt, also das Volt in han Form darstellt, erhält man, wenn man in ein kurzes Reagenzglas, in Boden ein Platindraht eingeschmolzen ist, zunächst etwas Quecksilber und d Quecksilberchlorür bringt, beides mit einer neutralen Zinkchloridlösung von Gew. 1,409 bei 20⁰ übergießt und in diese einen Zinkstab eintaucht, welc der Öffnung des Gläschens durch einen dicht schließenden Kork festgehalter

Gewöhnlich braucht man als Normale zur Messung von Spannungen soger Normalelemente, deren EMK zwar von der Einheit verschieden ist, ab jedesmal gleicher Herstellung der Elemente zuverlässig in genau dem gle ein für allemal ermittelten Betrage wieder gewonnen und beliebige Zeit au erhalten werden kann. Als solche Elemente sind das aus dem WESTON Element entwickelte Kadmiumelement und das CLARKsche Element geb lich. Zu ihrer Herstellung bedien sich meist der sogenannten H-Rohr sie Fig. 5 zeigt. Beim Kadmiumel befindet sich auf dem Boden des Schenkels Quecksilber, welches der tiven Pol bildet. Es wird mit Q silberoxydulsulfat, das mit ein Quecksilber verrieben ist, übersch Der andere Schenkel erhält ein Auflösen von 1 Teil Kadmium in 9 Quecksilber erzeugtes Amalgam un im übrigen, gleich dem Zwisch und dem nicht mit Hg_2SO_4 ge oberen Teil des anderen Schenke kristallisiertem Kadmiumsulfat ($3CdSO_4$, $8H_2O$) und mit gesättigter Kad sulfatlösung beschickt, worauf beide Schenkel gut verschlossen werden. Die dieses Kadmiumelementes ist an der Physikalisch-Technischen Reichsanstal

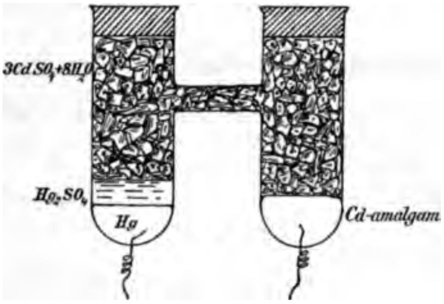


Fig. 5.

$$[1{,}0186 - 0{,}000038\,(t - 20^0) - 0{,}00000065\,(t - 20^0)^2]\ \text{Volt}$$

festgestellt worden.[1])

Das CLARK-Element unterscheidet sich hiervon dadurch, daß das Ka durchgehends durch Zink ersetzt ist, also am negativen Pol ein 10% Z haltendes Amalgam mit festem Zinkvitriol ($ZnSO_4$, $7H_2O$) bedeckt und als E gesättigte Zinkvitriollösung angewandt wird. Die EMK dieses Elementes ist bis

$$[1{,}4328 - 0{,}00119\,(t - 15^0) - 0{,}000007\,(t - 15^0)^2]\ \text{Volt}$$

bestimmt worden.[1]) Es wurde eher als das Kadmiumelement angewandt aber in praktischer Hinsicht von diesem durch die sehr viel kleinere Ver lichkeit seiner EMK mit der Temperatur übertroffen.

Für die elektrische Energie ist nach der in der Einleitung gege Gleichung die Einheit das Produkt 1 Volt × 1 Coulomb; man bezeichnet Einheit als das Joule. Rechnet man die Strommenge statt in Coulo Amperestunden, so gelangt man für die elektrische Energie zu einer 36 größeren Einheit, der Wattstunde, welches Maß sehr oft technisch wendet wird.

Die durch die Betätigung elektrischer Energie zu erreichende Leistu um so größer, in je kürzerer Zeit die Arbeit des elektrischen Stromes vo

[1]) W. JÄGER und K. KAHLE, Wiedem. Ann. 65, 926—942 (1898); W. JÄGER, Z f. Elektroch. 8, 485—493 (1902); E. COHEN, Zeitschr. phys. Ch. 34, 612 u. 621 (1900); Z f. Elektroch. 8, 643 (1902); W. JÄGER u. ST. LINDECK, Zeitschr. phys. Ch. 35, 98—99 W. JÄGER, Drud. Ann. 4, 123—136.

Die auf die Zeiteinheit bezogene elektrische Arbeit, die elektrische Leistung, wird gemessen in Watt. Es ist also

$$1 \text{ Watt} = \frac{1 \text{ Volt} \times 1 \text{ Coulomb}}{1 \text{ Sekunde}} = 1 \text{ Volt} \times 1 \text{ Ampere}.$$

Technisch wird die Leistung der elektrischen Energie vielfach durch eine 1000mal so große Einheit, das Kilowatt, gemessen.

4. Die Beziehungen der elektrischen Energie zu anderen Energieformen.

Die elektrische Energie leistet Arbeit, indem sie in andere Energieformen übergeht. Es ist daher wichtig, die Beziehung der Einheit der elektrischen Energie zu den Einheiten zu kennen, in denen wir die Bewegungsenergie oder die Wärmeenergie messen.

Als Einheit der ersteren gilt das Erg, d. h. die Arbeit, welche die Einheit der Kraft, 1 Dyne, verrichtet, wenn sich ihr Angriffspunkt in ihrer Richtung um 1 cm verschiebt: als Einheit der Kraft, die Dyne bezeichnet man diejenige Kraft, welche der Masse von 1 g in 1 Sekunde die Geschwindigkeit von 1 cm/sec mitteilt. Für die Technik würde die so definierte, auf die Grundlagen unseres Maßsystems bezogene Einheit der Arbeit die gebräuchlichen Energiemengen in unbequem großen Zahlen angeben. Man benutzt daher hier das Meterkilogramm, d. h. die Arbeit, welche nötig ist, um 1 kg gegen die Erdanziehung 1 m zu heben. Da die Schwere in 1 Sek. einem ihr unterliegenden Körper auf unserem Planeten in unseren Breitengraden eine Geschwindigkeit von $981 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ erteilt, so besteht obige Arbeit darin, der Kraft, welche 1000 g eine Geschwindigkeit von $981 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ erteilt, auf dem Wege von 100 cm entgegen zu wirken, d. h. das Meterkilogramm ist

$$= 1000 \cdot 981 \cdot 100 \text{ Erg}.$$

Die Leistung, durch welche 75 kg in 1 Sek. 1 m gehoben werden, also von 75 Meterkilogramm in 1 Sekunde, heißt eine Pferdestärke.

Das Joule ist nun $= 10^7$ Erg festgesetzt worden; die Leistung von 1 Joule in einer Sekunde, das Watt, ist also

$$= \frac{10^7}{75 \cdot 981 \cdot 10^5} \text{ Pferdestärke} = \frac{1}{736} \text{ Pferdestärke},$$

d. h. 1 Pferdestärke = 736 Watt.

Die Einheit der Wärmeenergie ist die Kalorie, d. h. diejenige Wärmemenge, welche die Temperatur von 1 g Wasser von 15° um 1° zu steigern vermag. Diese ist äquivalent gefunden worden der Arbeit, welche zu leisten ist, um 426 g 1 m zu heben, d. h. $= 426 \cdot 981 \cdot 100$ Erg.[1]) Daraus ergibt sich, daß

$$1 \text{ Joule} = 1 \text{ Volt} \times 1 \text{ Coulomb} = \frac{10^7}{426 \cdot 981 \cdot 100} = 0{,}239 \text{ cal ist},$$

oder 1 cal = 4,19 Joule. Dieser Wert ist auch durch den Versuch befriedigend bestätigt worden. Ein Stromkreis, in welchem die elektrische Arbeit nur in Widerstandsüberwindung besteht, die elektrische Energie nur in Wärme übergeht, wird dazu in ein Kalorimeter gebracht, und die beim Verschwinden einer bestimmten Coulombzahl unter gegebener Spannung frei werdende Wärme wird unmittelbar gemessen; es ergab sich: 1 Volt × 1 Coulomb = 0,236 cal.

---

[1]) Vgl. W. Nernst, Theoret. Chemie, 4. Aufl. S. 11 u. 12.

Mittels der Möglichkeit, elektrische Energie in Wärme zu verwandeln, l man nun auch die eingangs aufgestellte, bisher als richtig nur angenomn Formel für die elektrische Energie $A = E \cdot B$ auf ihre Richtigkeit prüfen. I lassen wir einmal etwa die Elektrizitätsmenge B unter der Spannung E dann die Elektrizitätsmenge $\frac{B}{2}$ unter der Spannung $2E$ verschwinden, so v wenn unsere Formel richtig ist, in beiden Fällen die gleiche Menge elektris Energie verschwinden, also die gleiche Wärmemenge frei werden. Wenn : in der Formel der elektrischen Energie einer oder beide Faktoren einen vo verschiedenen Exponenten hätten, so könnte solche Gleichheit der Wärmeentw lung in den gedachten Fällen nicht eintreten. Tatsächlich ist sie gefunden damit die Formel für die elektrische Energie bestätigt worden.

Wenn durch Überwindung des Widerstandes W in einem Stromkreis e trische Arbeit verschwindet und die Wärmemenge Q entsteht, so gilt, wen eine Elektrizitätsmenge und E die Spannung, unter der sie fließt, bedeutet,

$$E \cdot B = kQ,$$

wo k ein Proportionalitätsfaktor ist. Beziehen wir die Arbeit auf 1 Seku und nennen die Stromstärke J, so ist

$$E \cdot J = kQ',$$

wenn Q' die in der Sekunde entwickelte Wärme ist. Nach dem OHMsc Gesetz ist $E = J \cdot W$, also

$$J^2 W = kQ',$$

d. h. die in der Zeiteinheit in einem Leiter durch Widerstandsüberwindung wickelte Wärme ist proportional dem Widerstande und dem Quadrate der St stärke. Dieses, nach seinem Entdecker als das JOULEsche bezeichnete Ge ist experimentell bestätigt worden.

5. Das Messen der elektrischen Größen.[1])

(Bearbeitet von Dr. G. BRION.)

a) Allgemeines.

Bei fast allen Messungen elektrischer Größen kommt es in letzter Ins auf eine Stromstärkemessung hinaus. Es sei im vorweg betont, daß auch die bräuchlichen Spannungsmesser — bis auf sehr geringe, später zu besprech Ausnahmen — Stromstärkemesser sind; dadurch, daß der Widerstand W des In ments gegeben ist, entspricht nach dem OHMschen Gesetz $J = \frac{E}{W}$ jeder St stärke J eine gewisse Spannung E; die Skala des Instruments ist dann Spannungsmessungen direkt in Volt geteilt.

Zur Bestimmung der Stromstärke werden dessen elektromagnetische, mische und Wärmewirkungen benutzt. Von den Elektrometern soll einstw abgesehen werden.

[1]) Literatur: Neben den betreffenden Kapiteln der Einführungsbücher in die El technik seien als Spezialwerke u. a. genannt:

GERARD: Mesures Electriques, GAUTHIER-VILLARS, Paris 1901.
KOHLRAUSCH: Kleiner Leitfaden der praktischen Physik, TEUBNER, Leipzig 1900.
HEYDWEILLER; Hilfsbuch für die Ausführung elektr. Messungen, BARTH, Leipzig 1892.
NIETHAMMER: Elektrotechn. Praktikum, ENKE, Stuttgart 1902.

Sehr wertvoll für die in der Technik benutzten Instrumente sind ferner die Drucksch und Preisverzeichnisse der bedeutendsten Firmen.

den elektromagnetischen Instrumenten handelt es sich um die schen Wechselwirkungen von Stromleitern und Magneten. Bei der ıtenbussole und deren Abarten ist der Stromleiter fest, der Magnet :h angeordnet. Die Weicheiseninstrumente unterscheiden sich hiervon .urch, daß das bewegliche Eisenstück erst unter dem Einfluß des Stromes m temporären Magneten wird. Bei den Drehspuleninstrumenten ist gnet fest und der Stromleiter beweglich. In diese Klasse reihen sich die besonders bei Wechselstrommessungen wichtigen Stromdynamometer er wirkt eine feste stromdurchflossene Spule auf eine bewegliche. Sobald ie Äquivalenz von Stromleitern und Magneten annimmt, ist die Einung in diese Klasse von Instrumenten klar.

on den auf Wärmewirkungen beruhenden Instrumenten kommen techbis jetzt nur die Hitzdrahtinstrumente in Betracht. Hier wird die durch che Wärme erfolgte Längenausdehnung eines Drahtes zur Strommessung t. Je größer der Strom, um so größer ist die Erwärmung und die Ausıg.

ie chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes benutzt man mehr irekten Strommessungen; mit Hilfe des bekannten elektrochemischen Äquies von Silber oder Kupfer (s. u. S. 40) wird die Strommenge in Coulomb sen, welche während einer bestimmten Zeit durch den Zersetzungsapparat chgegangen ist; hieraus läßt sich mit Hilfe der beobachteten Zeit des durchgangs die mittlere Stromstärke berechnen. Seitdem es technisch zusige Instrumente gibt, welche außerdem von der Reichsanstalt in Charlottengeprüft werden können, hat die Kontrolle mit dem Silber- und Kupfercoulosehr an Bedeutung verloren. Sie soll deshalb hier nicht näher besprochen n; es sei nur bemerkt, daß Edison nach diesem Prinzip seine Coulombgebaut hat, und daß neuerdings ähnliche Apparate auf den Markt gebracht n sind.

b) Die zur Stromstärkemessung dienenden Instrumente.

I. Meßinstrumente nach elektromagnetischem Prinzip.

1. Stromdurchflossene Spule fest, Magnet beweglich (Tangentenboussole). dies der älteste und zugleich der Normalapparat. Zur Strommessung ist ie Kenntnis des magnetischen Feldes[1]), Radius des Stromkreises und des Ausswinkels notwendig. Das Prinzip ist ıdes: (s. Fig. 6, welche als horizontaler tt zu denken ist; die Stelle, an welcher on unten kommende Strom die Schnitt· schneidet, ist, wie allgemein üblich, mit ı Punkt, die entgegengesetzte mit einem : bezeichnet. Ferner geben die geelten Linien die Richtung des magnen Feldes an).

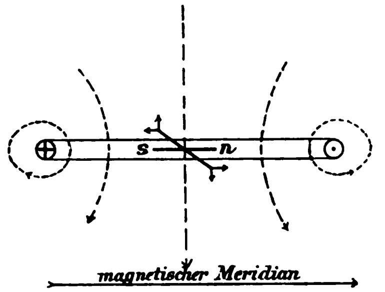


Fig. 6.

Eine stromdurchflossene, kreisförmige ung befindet sich im magnetischen lian. Im Mittelpunkt des Kreises ist eine Magnetnadel aufgehängt, welche tromdurchflossene Leiter in die Richtung seines eigenen Feldes, d. h. senk-

[1]) Unter einem magnetischen Felde versteht man den Raum, innerhalb dessen wirkliche tische Wirkungen auftreten. Die Richtung des Feldes an einer beliebigen Stelle dieses es ist gegeben durch die Richtung des Nordpols einer an diese Stelle gebrachten nach Richtung frei schwingenden kleinen Magnetnadel.

recht zum Meridian zu stellen sucht. Die Nadel wird unter der Einwirk dieser beiden Kräfte eine Mittelstellung einnehmen, die um so mehr vom Meri abweicht, je stärker der Strom ist. Wegen der Schwierigkeit in der Bestimm der Stärke des Erdfeldes und wegen deren Veränderlichkeit wird die Tangent bussole kaum anders als zu streng wissenschaftlichen Messungen benutzt, zu jetzt, wo durch Reichsgesetz die Einheit der Stromstärke durch die in der Ze einheit abgeschiedene Menge Silber bestimmt ist. Das Instrument mußte ab doch an dieser Stelle besprochen werden, da man es durch gewisse Änderung zum feinsten Stromreagenz ausgebildet hat, welches man besitzt.

Bei den nach diesem Prinzip gebauten Spiegelgalvanometern sind näm lich zur Erhöhung der Empfindlichkeit viel mehr Windungen angeordnet, die mög lichst dicht von beiden Seiten den Magneten umschließen, da die Wirkung m wachsender Entfernung des Stromleiters vom Magneten sehr schnell abnimm Zur Dämpfung der Schwingungen des Magneten ist derselbe fast immer von eine Kupferblock umgeben, in welchem bei seiner Bewegung Wirbelströme erzeu werden. Den Widerstand der Spulen nimmt man zweckmäßig von dersel Größenordnung wie den des äußeren Stromkreises. Um deshalb dasselbe Instr ment für die verschiedensten Zwecke benutzen zu können, sind die Spulen aus wechselbar angeordnet. Der Vorteil dieser Instrumente liegt in ihrer äußerste Empfindlichkeit, besonders bei künstlicher Schwächung des äußeren Magnetfelde welches die Direktionskraft gibt. Mittel zu dessen Schwächung liegen entwede in der Astasierung der Magnete oder auch in deren Umhüllung mit einem Schutz ring aus weichem Eisen, wodurch das Feld im Innern des Ringes geschwäch wird. Ein Nachteil liegt in der Veränderlichkeit des Erdfeldes infolge von Erd strömen elektrischer Bahnen, Dynamos, benachbarter Starkstromleitungen usw Die mit mechanischen Erschütterungen verbundenen Unannehmlichkeiten sin durch die JULIUSsche Aufhängung sehr verringert worden.[1])

Als technisches Instrument hat sich das in diese Klasse gehörige Torsions galvanometer von SIEMENS und HALSKE lange Zeit gut bewährt. Die indirekt Ablesung, die Unmöglichkeit der Ausbildung als Schalttafelinstrument, die gering Dämpfung und die Unzuverlässigkeit haben dazu geführt, vo dieser Art von technischen Apparaten abzusehen.

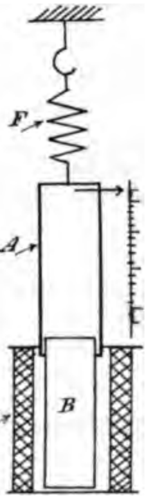


Fig. 7.

2. Weicheiseninstrumente. Bei den Weicheiseninstru menten wird unter dem Einfluß des elektrischen Stromes ei irgendwie geformtes, bewegliches Stück aus weichem Eise temporär magnetisiert; es erhält infolge der Wechselwirkun von Stromleitern und Magneten eine lineare oder Drehbewegung welche auf einen Zeiger übertragen wird, der sich vor eine Skala bewegt. Je größer der Strom, um so größer ist auch die Magnetisierung und die mechanische Wirkung. Falls al Direktionskraft die Schwerkraft benutzt wird, müssen die In strumente vertikal aufgestellt werden. Die Apparate sind billig haben aber verschiedene Nachteile: einmal spielt die magne tische Remanenz eine Rolle, weshalb die Angaben nicht gan eindeutig sind; sodann ist die Skala in den unteren Partie gedrängt. Bis vor kurzem war auch bei den meisten Type die Dämpfung eine schlechte. In Fig. 7 ist die Konstruktio von FR. KOHLRAUSCH schematisch dargestellt. Ein eiserne Hohlzylinder A wird von der stromdurchflossenen Spule W an gezogen; als Direktionskraft dient die Feder F, als Dämpfung der Zylinder B, über den sich der Hohlzylinder A mit sehr geringem Luftraum aufschiebt. Ein Nachteil des Instrumentes bestand früher darin, daß es genau

[1]) Zeitschr. für Instrumentenkunde 1896, Sept.

aufgestellt sein mußte, da sonst zwischen Eisenröhre A und Zylinder B eintrat. Bei neueren Konstruktionen ist dieser Übelstand behoben. Fig. 8 Ausführung von SIEMENS & HALSKE. nscheibe A erhält durch die stromssene Spule W eine Drehbewegung. mpfung wirkt ein Kolben, der sich ngem Spielraum in einer unten vernen, quadrantförmigen Röhre bewegt.

Die Drehspulengalvanometer, EPREZ-D'ARSONVAL- oder auch WESTONente genannt, haben die Weicheisenente fast vollständig verdrängt, beda, wo es sich ausschließlich um trommessungen handelt. Es bewegt ne stromdurchflossene Spule in dem ines permanenten Magneten, dessen z durch guten magnetischen Schluß relange Untersuchungen gewährleistet besseren Konzentrierung des Magnetist konzentrisch zu den Polschuhen gneten ein Weicheisenzylinder fest cht, um den sich koaxial die Spule bewegt (Fig. 9 und 10).[1]) Das Feld al und homogen in dem Luftraum zwischen Polschuh und Eisenkern. ktromagnetische Drehmoment ist gegeben durch das Produkt: Konstante

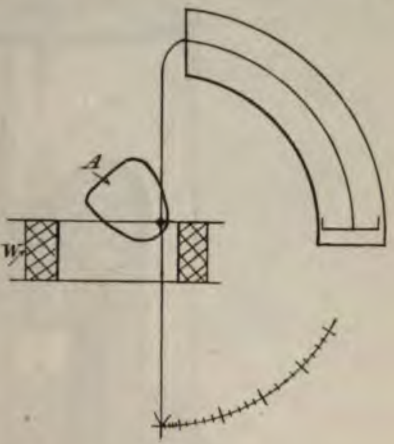


Fig. 8.

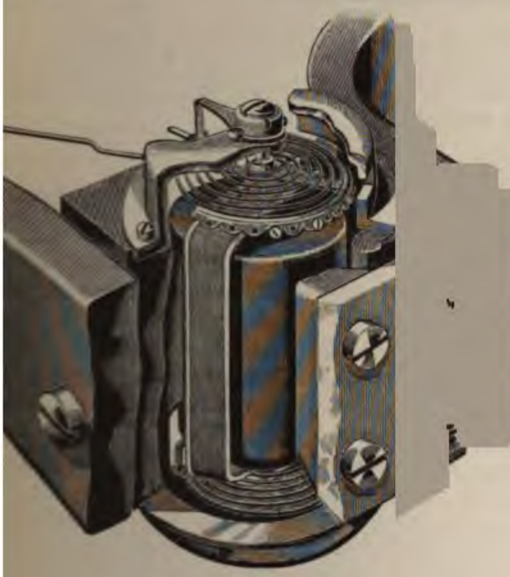


Fig. 9.

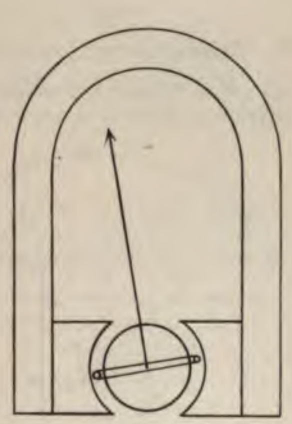


Fig. 10.

ldstärke mal Stromstärke. Da das Feld annähernd in dem ganzen Luftdieselbe Stärke hat, so ist das Drehmoment der beweglichen Spule der ärke proportional. Wie aus Fig. 9 ersichtlich, ist die Direktionskraft eine Feder gegeben, deren Torsionswinkel ebenfalls proportional dem ment ist; wir erhalten somit eine lineare, d. h. gleichmäßig geteilte Skala.

1) Fig. 9 ist einem Weston-Katalog entnommen.

Die Vorteile liegen einmal hierin, weshalb das Instrument schon bei klein schlägen benu den kann, im geringen E verbrauch, i weitgehenden hängigkeit von l barten Felder in der vorzü Dämpfung. Al gelinstrument Fig. 11) ist dei rat schon früh kannt geweser zwar in größere stab zuerst i Form, welche PENTIER in Par Angaben von und D'ARSONV wählt hat. Der Vorteil gegenüt entsprechender vanometer mit lichen Stahlm liegt in der hängigkeit vor den Feldern.

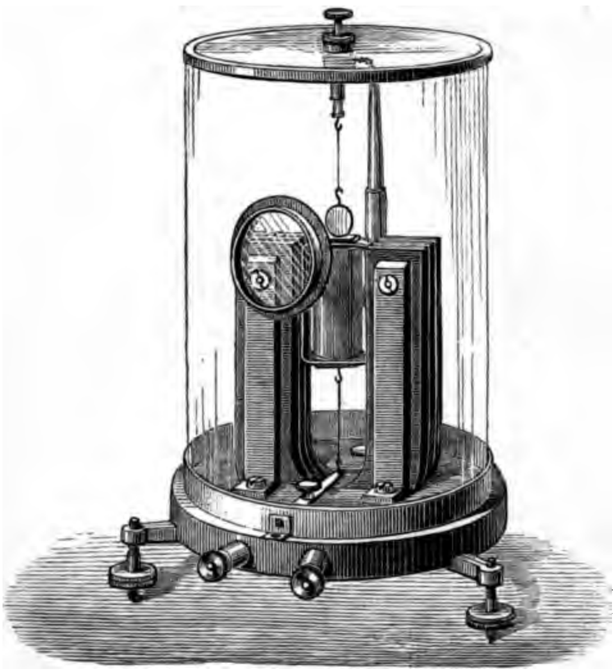


Fig. 11.

strumente sind aber nicht ganz so empfindlich wie die früher bespro ferner muß die Skala geeicht werden.[1])

II. Meßinstrumente, welche auf Wärmewirkungen des elektrischen Stromes b

Die ersten brauchbaren Apparate dieser Gattung wurden von CARD gegeben; hierbei wurde die infolge der Erwärmung erfolgte Längenausd eines stromdurchflossenen Drahtes ger wegen der geringen Ausdehnung ware sehr lange Drähte notwendig. Die HARTMANN und BRAUN, Frankfurt-Bock änderte deshalb das Instrument nach fo Richtung (s. Fig. 12).

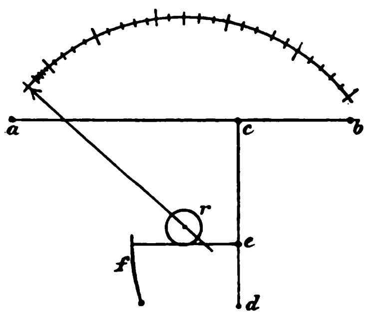


Fig. 12.

Der Strom fließt durch den Platin draht *a b*, senkrecht dazu ist ein M draht *cd* angebracht, von dem seiners Kokonfaden in *e* abzweigt; dieser gel eine Rolle *r*, an welcher der Zeiger strumentes befestigt ist, zu einer F Wird der Draht vom Strom durchflos haben wir ungefähr die in Fig. 13 dargestellten, wohl ohne weiteres ve lichen Verhältnisse. Zur Dämpfung dient eine mit der beweglichen l

[1]) Das Prinzip der Drehspulengalvanometer findet sich auch bei dem neuen galvanometer" von W. EINTHOVEN wieder, wo die Spule durch dünne Metallsaite oder ei silberten Quarzfaden ersetzt ist, deren seitliche Verschiebung gemessen wird. Vgl. Dr 12, 1059 (1903).

bundene Aluminiumscheibe, die sich zwischen den Polen eines Stahlmagneten wegt.

Als Nachteil dieser Instrumente wäre zu erwähnen, daß sich die physikalischen genschaften des Drahtes nach Überanstrengung ändern, weshalb die Angaben nicht ar eindeutig sind, ferner daß der Energie-rbrauch ziemlich hoch und die Skala am ifang gedrängt ist. Andererseits ist das Inrument von fremden Feldern vollständig unhängig und ohne weiteres für Gleich- und Wechselstrom brauchbar; außerdem hat es egen seiner Trägheit einen ruhigen Stand ach bei schwankender Stromstärke.

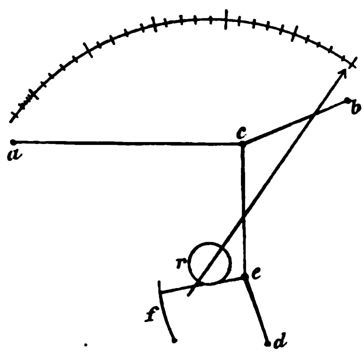


Fig. 13.

c) Messungen stärkerer Ströme.

Die beschriebenen Instrumente eignen sich zum großen Teil nur zur Messung schwacher tröme. Bei Drehspulen- und Hitzdrahtinstrumenten handelt es sich um solche von höchstens einigen Zehnteln Ampere. Will man größere Ströme hiermit messen, so benutzt man Nebenschlüsse, früher oft Shunts genannt, welche einen sehr geringen Widertand W_1 im Verhältnis zum Instrumentenwiderstand W_2 haben. Nach den Geetzen von Ohm und Kirchhoff ist

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{W_2}{W_1} \quad \text{und} \quad J = J_1 + J_2$$

Fig. 14). Im allgemeinen ist das Instrument nach der Größe des Gesamtstromes J geeicht. Als ein besonderer Vorteil dieser Anordnung bei Schalttafeln ist zu erwähnen, daß man die dicken Kabel nicht bis ans Instrument zu führen braucht, wodurch auch die Beeinflussung durch die mitunter sehr starken Felder verschwindet, welche von den stromdurchflossenen Leitern herrühren. Für Laboratoriumszwecke ist es oft empfehlenswert, zu einem Strommesser eine große Anzahl verschieden dimensionierter Nebenschlüsse zu benutzen, so daß man mit einem einzigen Instrument über einen sehr großen Meßbereich verfügt. Die Nebenschlüsse müssen derart beschaffen sein, daß sie den Normalstrom durchlassen, ohne eine zu hohe Temperaturerhöhung zu erfahren, oder den eigenen Widerstand zu ändern; dafür muß auch der Temperaturkoeffizient des eigentlichen Strommessers möglichst gering sein. Nun ist man bei vielen Instrumenten, z. B. den Drehspuleninstrumenten, gezwungen, für die stromdurchflossene Spule Kupfer zu nehmen; Kupfer hat aber einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten; deshalb muß man der Spule einen Widerstand vorschalten, der einen möglichst geringen Temperaturkoeffizienten hat, und der mindestens vier- bis fünfmal so groß als der Kupferwiderstand ist. Hierzu nimmt man zweckmäßig Kupfer-Nickellegierungen.

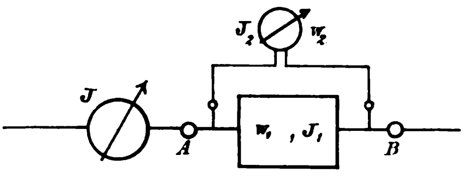


Fig. 14.

d) Messung von Spannungen.

Eigentlich haben wir es bei der soeben besprochenen Anordnung (Fig. 14) mit einer Spannungsmessung zu tun. Wir messen den Strom J_2, der infolge der Potentialdifferenz E zwischen A und B durch den Strommesser vom Widerstand

W_2 hindurchgeht. So mißt jeder Strommesser die Spannung zwischen seinen Klemmen, vorausgesetzt, daß sein Widerstand konstant ist. In derselben Weise führt man stets die Messung der Spannung zwischen zwei Punkten eines Stromkreises mittels des **Voltmeters** aus. Der einzige Unterschied zwischen der Einrichtung eines Spannungs- und eines Strommessers besteht darin, daß, wenn ein Instrument als Spannungsmesser benutzt wird, die Skala direkt diese Potentialdifferenz E in Volt anzeigt.

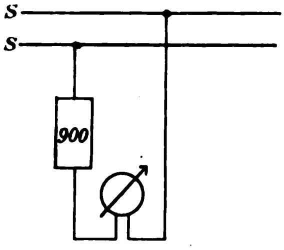


Fig. 15.

Nach dem Ohmschen Gesetz ist nämlich $J_2 = \frac{E}{W_2}$; ist W_2, der Widerstand des Instruments, gegeben, so gehört, wie schon oben betont, zu jedem das Instrument durchfließenden Strom J_2 eine gewisse Spannung an den Klemmen. Man kann also die Apparate genau so gut nach Volt wie nach Ampere eichen.

Will man höhere Spannungen messen, so muß man entsprechend den Widerstand des Instrumentes vergrößern oder einen Vorschaltwiderstand benutzen. So möge in Fig. 15 die Spannung zwischen den Sammelschienen SS 100 Volt betragen; der Spannungsmesser von 100 Ohm Eigenwiderstand zeige aber nur bis 10 Volt. Die Messung ist ohne weiteres zu erledigen, wenn ein Widerstand von 900 Ohm vorgeschaltet wird. Will man für ein bestimmtes Intervall über eine größere Meßgenauigkeit verfügen, so gibt man der Feder einen Vorspann, bzw. man unterdrückt den Nullpunkt (Fig. 16). Ist die zu messende Spannung E und der Widerstand des Voltmeters einschl. Vorschaltwiderstand W, so ist nach dem Jouleschen Gesetz der Leistungsverbrauch des Instrumentes $\frac{E^2}{W}$; d. h. man gibt den Spannungsmessern einen großen Widerstand, um einen geringen Energieverbrauch zu erhalten.

Fig. 16.

Genau so wie bei Starkstrominstrumenten der Nebenschluß oft nicht mit eingebaut ist, verhält es sich mit dem Vorschaltwiderstand der Spannungsmesser. Für höhere Spannungen von etlichen 100 Volt an werden sie fast stets gesondert geliefert. Durch Vorschalten von größeren und kleineren Widerständen vor das Instrument kann man wie bei den Strommessern verschiedene Meßbereiche herstellen.

Als eine Klasse von Spannungsmessern für sich sind die **Elektrometer** zu betrachten. Das Kapillarelektrometer wird eingehend an anderer Stelle behandelt. Beim Quadrantelektrometer (Fig. 17) wird eine bewegliche metallische Scheibe mittels einer kleinen Batterie, deren anderer Pol geerdet ist, auf ein hohes Potential gebracht. Die zwei Quadrantenpaare werden direkt mit den Punkten A und B verbunden, deren Potentialdifferenz gemessen werden soll. Falls diese Spannung gering ist im Verhältnis zur Spannung der Nadel gegen Erde, so ist der Ausschlag der Nadel direkt proportional dieser Potentialdifferenz AB. Sollen höhere Spannungen gemessen werden, so benutzt man eine andere Schaltung. Auf die Vorsichtsmaßregeln beim Arbeiten mit den Elektrometer soll hier nicht näher eingegangen werden.[1]) Die erstmalige Ein-

[1]) Hallwachs, Wiedem. Ann. 55, 170 (1895).

des Instrumentes ist nicht ganz einfach, von kriechenden Ladungen ıtionsteile muß man auch frei• sein. Als Hauptunterschied von den Methoden muß hervorgehoben werden, daß hier, abgesehen von dem der Ladung der Quadranten nach dem en, bei guter Isolation kein Dauerstrom ıen wird, während bei den früheren In-en der Ausschlag eine Folge des den Apparat ßenden Stromes war. Die Elektrometer ich also in gewissen Fällen vorzüglich zur hung und Messung von elektromotorischen Denn da fast kein Strom entnommen llt auch der Ohmsche Spannungsabfall in nquelle selbst fort, und wird außerdem eine le Empfindlichkeit der Stromquelle gegen ɪnahme unschädlich gemacht.

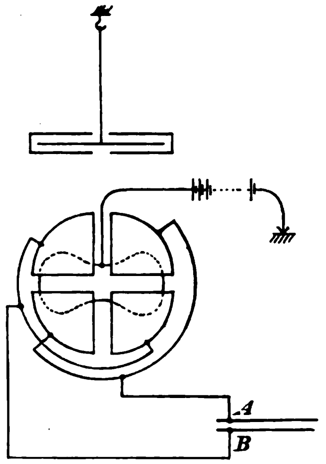


Fig. 17.

zweite Methode, direkt EMK zu messen, in der Kompensation, deren Prinzip zu-Poggendorff angegeben wurde und im m besteht: In einem Meßdraht AB (Fig. 2) :om von der Stromquelle E und erzeugt ınungsgefälle, welches größer sein muß als ntersuchende EMK. Zweigt man zwischen lem Gleitkontakt C einen Zweigstrom $ADGC$ ab und schaltet diesem ıessende EMK entgegen, so bleibt ein in diesen Zweigstromkreis als Null-nt eingeschaltetes Galvanometer G stromlos, wenn der Spannungsabfall is C in AB gerade der gegengeschalteten EMK gleich ist, sie kompensiert. zwischen A und B eine etwa durch ein Voltmeter gemessene Spannung e, sich diejenige e_1 zwischen A und C nach $e : e_1 = AB : AC$, und e_1 = EMK. ıeits kann man zunächst für ein Normalelement und dann für die gesuchte e kompensierende Spannung suchen; die EMK der beiden Elemente ver-ich dann offenbar wie die Drahtlängen, zwischen denen die für sie kom-nden Spannungen abgezweigt wurden.

se Methode ist aus dem Grunde so wichtig, weil die Eichung von Strom-nnungsmessern allgemein hiernach vorgenommen wird. Es sind sehr sinn-pparate gebaut worden, welche es gestatten, in kurzer Zeit die gesuchte ait großer Genauigkeit zu bestimmen. Solche Apparate sind von Otto Berlin, Hartmann & Braun-Frankfurt, Dr. Franke-Hannover, Siemens & Berlin u. a. auf den Markt gekommen. len uns hier darauf beschränken, die aaltungen an der Hand der einfachsten ngen zu besprechen, bei denen das sationsverfahren zur Eichung von Meß-nten dient.

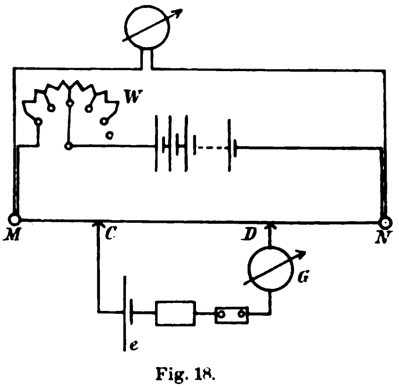


Fig. 18.

ichung von Meßinstrumenten.

Eichung von Spannungsmessern). Eine Batterie wird über einen widerstand W mit einem Meßdraht rbunden, von dessen Enden der zu hende Spannungsmesser abgezweigt dererseits wird ein zweiter Stromkreis in Normalelement e, ein Galvanometer G und zwei verschiebbare Punkte D des Meßdrahtes gebildet. Ist die Spannung E_{CD} zwischen C und D

gleich der EMK des Elementes e, so fließt durch das Galvanometer G kein Strom. Also $E_{CD} = e$; nun ist

$$\frac{E_{CD}}{E_{MN}} = \frac{W_{CD}}{W_{MN}} \quad \text{oder} \quad E_{MN} = e \cdot \frac{W_{MN}}{W_{CD}}.$$

Wenn also e, W_{MN} und W_{CD} bekannt sind, so läßt sich hieraus E_{MN} bestimmen. Durch Variieren von W wird die Spannung E_{MN} geändert und das Instrument geeicht.

Bei allen Messungen mit Normalelementen ist darauf zu achten, daß dieselben nicht überanstrengt werden, weshalb man stets zuerst mit dem in der Fig. 18 angedeuteten Vorschaltwiderstand arbeitet, welcher nachher kurz geschlossen wird.

2. Eichung von Strommessern (Fig. 19). Der Strommesser für J wird mit einem Regulierwiderstand R, einem Element und dem Normalwiderstand W_N in

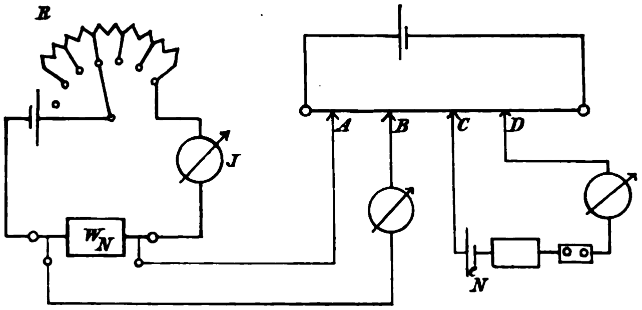


Fig. 19.

einen Stromkreis geschaltet; von den Klemmen des Normalwiderstandes geht man über ein Galvanometer zu zwei Punkten A und B eines Meßdrahtes. Dieser ist in einen anderen Stromkreis eingeschaltet. Wenn man den Schleifkontakt A oder B oder beide so legt, daß der Ausschlag am Galvanometer verschwindet, dann ist $E_N = J \cdot W_N = E_{AB}$; E_N bedeutet hierbei die Spannung am Normalwiderstand, J den durch diesen Stromkreis fließenden Strom; also $J = \frac{E_{AB}}{W_N}$; die Spannung zwischen AB wird dadurch ermittelt, daß man ein Normalelement von bekannter EMK $= e_N$ an den Meßdraht anlegt und so lange die Schleifkontakte C und D verschiebt, bis der Ausschlag am Galvanometer verschwindet; da beide Operationen nacheinander auf demselben Meßdraht ausgeführt werden, dient natürlich hierzu dasselbe Galvanometer; dann ist $E_{CD} = e_N$, aber

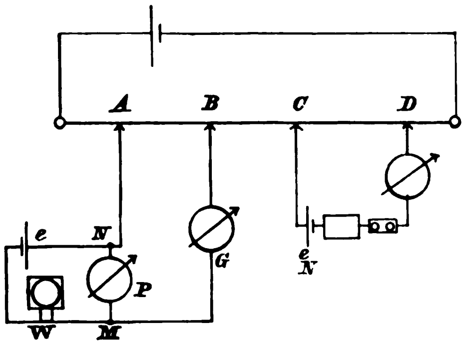


Fig. 20.

$$\frac{E_{AB}}{E_{CD}} = \frac{W_{AB}}{W_{CD}}$$

oder

$$E_{AB} = e_N \cdot \frac{W_{AB}}{W_{CD}} = J \cdot W_N,$$

woraus J zu ermitteln ist.

Nach diesem Prinzip kann die Messung geringer Spannungen — etwa unter 2 Volt — erfolgen. In Fig. 20 bedeutet e eine Hilfs-EMK, W einen in weiten Grenzen variablen Regulierwiderstand, P den zu eichenden Spannungsmesser. Verbinde die Klemmen M und N des Spannungsmessers P unter Zwischenschaltung des Galvanometers G mit

und variiere die Stellung der Schleifkontakte A und B so lange, bis ıometer G keinen Strom anzeigt; dann ist $E_{MN} = E_{AB}$; die Spannung A und B wird wie oben mit Hilfe des Normalelementes e_N bestimmt. ı Änderung von W kann jede beliebige Spannung an den Klemmen M Spannungsmessers hergestellt und dadurch das Instrument geeicht werden.)emerken wäre noch, daß bei den meisten technischen Ausführungen rbeitsweisen der Meßdraht durch einen Spulenwiderstand ersetzt ist, wo- Prinzip nichts geändert wird.

f) Messung von Widerständen.

1. Widerstandsmessung von festen Körpern.

Mit der Wheatstoneschen ıkombination (Fig. 21). Man bilde ıllele Stromkreise: einmal einen be- Widerstand ADB, häufig in Gestalt ßdrahtes, sodann ebenfalls einen be- variablen Widerstand AC und den nten Widerstand x hintereinander. ‣ den Punkt C und D durch ein neter, verschiebe den Schleifkontakt lB und ändere den Widerstand AC , bis das Galvanometer in der Brücke C und D nicht mehr ausschlägt; n in CD ist dann Null, und C und D demselben Potential. Es ist dann auch der Strom in AD gleich dem ı DB und der Strom in AC gleich dem Strom in CB, also

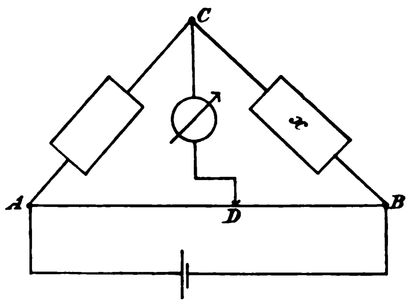


Fig. 21.

$$\frac{E_{AD}}{E_{DB}} = \frac{W_{AD}}{W_{DB}}; \quad \frac{E_{AC}}{E_{CB}} = \frac{W_{AC}}{W_{CB}}.$$

aber $E_{AD} = E_{AC}$ und $E_{DB} = E_{CB}$, da C und D dasselbe Potential haben; auch $\frac{W_{AD}}{W_{DB}} = \frac{W_{AC}}{W_{CB}}$; da sich ferner in einem homogenen Drahte die ände wie die Längen l verhalten, so ist endlich: $\frac{W_{AC}}{x} = \frac{l_{AD}}{l_{BD}}$.

ıch diesem Prinzip sind auch transportable Instrumente gebaut worden. ine Batterie in Gestalt von Trockenelementen ist meist in den Apparaten ·n, der Meßdraht durch zwei Gruppen von Widerständen von je 1, 10, ım ersetzt.

i ganz kleinen Widerständen muß man die Methode wegen des :andes der Zuführungsdrähte modifizieren. Einfacher kommt man hierbei ·i. wenn man eine der zwei folgenden Methoden anwendet:

Vergleich mit einem bekannten Widerstand. Man bringt den ten und den unbekannten Widerstand in einen Stromkreis und legt einen ten Spannungsmesser, dessen Widerstand sehr groß sein muß im Vergleich zu untersuchenden Widerständen, einmal an die Klemmen des bekannten, an die des unbekannten Widerstandes. Die beiden Widerstände ver- sich wie die an den Klemmen beobachteten Spannungen.

Widerstandsmessung durch Strom- und Spannungsmessung. ırd durch einen Strommesser die Stromstärke bestimmt, die durch den frag- Widerstand hindurchgeht, und zugleich die Spannung an dessen Klemmen en; der Widerstand ist nach dem Ohmschen Gesetze gleich $\frac{\text{Spannung}}{\text{Stromstärke}}$.

Man muß sich vorsehen, die Übergangswiderstände nicht mit zu messen, weshalb man die Spannung von separaten Klemmen abnimmt; will man z. B. den Ankerwiderstand einer Dynamo messen, so darf man nicht den Spannungsmesser an die Bürsten anlegen, da sonst der Widerstand von Anker plus Bürsten gemessen würde, sondern man muß direkt die Spannung am Kollektor abnehmen.

Die Methoden 2. und 3. eignen sich zu Widerstandsmessungen während des Betriebes, wenn an den betreffenden Stellen keine EMK vorhanden sind.

Bei sämtlichen Widerstandsmessungen ist die Temperatur des zu untersuchenden Körpers zu bestimmen, da der Temperaturkoeffizient der meisten Metalle in der Gegend von 0,4% liegt, bei Temperaturschwankungen von 10° der Widerstand sich also um ca. 4% ändert.

II. Widerstand von Elektrolyten.

Hier lassen sich wegen der durch den Stromdurchgang erzeugten Polarisation der Elektroden die früheren Methoden nicht mehr anwenden. Die Schwierigkeit läßt sich durch eine Abänderung der Brückenmethode aufheben, worauf später näher einzugehen ist.

III. Meßwiderstände.

Um die Möglichkeit zu haben, auf einfache Weise die verschiedensten Widerstände herzustellen, vereinigt man eine größere Anzahl von Vielfachen der Widerstandseinheit zu einem Apparat, der früher allgemein als Rheostat bezeichnet wurde. Die Gruppierung erfolgt in der Regel wie bei einem Gewichtssatz, etwa 1, 2, 2, 5, 10, 20, 20, 50 Ohm usw., so daß jede Zwischenstufe zwischen 1 Ohm und der Summe der Teilwiderstände hergestellt werden kann. Daneben sind auch Dekadenwiderstände gebräuchlich, welche vielfach als Kurbelwiderstände gebaut werden: hier sind z. B. 10×1 Ohm, 10×10 Ohm usw. vorhanden. Letztere Widerstände haben u. a. den Vorteil einfacherer Ablesung.

Als Reichsanstaltwiderstände kommen ferner Widerstände in den Handel, wie sie zuerst von der Reichsanstalt konstruiert wurden und auch auf Wunsch von ihr geprüft werden. Sie sind sehr konstant, von der Temperatur in weiten Grenzen so gut wie unabhängig, zeigen geringe thermoelektrische Kräfte an den Lötstellen und werden wenig oxydiert.

Will man sich selbst Meßwiderstände herstellen, so kann man sie entweder bifilar[1]) rollen oder nach Feussner unifilar auf eine dünne Mikanitplatte aufwickeln; letztere Anordnung hat den Vorteil einer besseren Wärmeabfuhr. Als Drahtmaterial hat sich Manganin gut bewährt.

Mehr zu Belastungs- als zu präzisen Meßzwecken wickelt man den Draht zu Spiralen auf und stellt dieselben vertikal, damit die Ventilation eine gute wird.

Eine solidere Ausführung erhält man beim Aufwickeln des Drahtes auf einen mit Rillen versehenen, innen hohlen Porzellanzylinder, welcher der Ventilation halber ebenfalls senkrecht aufzustellen ist. Wird der Zylinder in ein Wasserbad getaucht, und ist die Wasserzirkulation genügend, so können weit beträchtlichere Energiemengen darin vertilgt werden, ohne daß ein Durchschmelzen des Drahtes zu befürchten wäre. Für noch stärkere Ströme benutzt man Metallbänder und breite Metallbleche, die vielfach mit Quer- oder Längswellung versehen sind.

---

[1]) Bei der bifilaren Wicklung knickt man den isolierten Draht in der Mitte, legt ihn zu einem doppelten Draht zusammen und wickelt ihn mit der Mitte anfangend so auf, daß stets beide Drähte nebeneinander zu liegen kommen.

g) Leistungszeiger und -zähler.

Die elektrische Leistung, welche in irgend einem Apparate, seien es Glühlampen, Akkumulatoren, Elektromotoren, elektrolytische Zellen, verbraucht wird, ist gegeben durch das Produkt: Nutzstrom × Spannung an den Klemmen des Apparates.

Die Leistung kann auch direkt durch eine einzige Messung, mittels eines sogen. Wattmeters oder Leistungsmessers gemessen werden; diese Instrumente haben sich in der Gleichstromtechnik nicht eingebürgert. Dagegen spielen die von den Leistungszeigern abgeleiteten Apparate, die Zähler der elektrischen Arbeit — oft Wattstundenzähler[1]) genannt — eine sehr wichtige Rolle. Auf die verschiedenen Systeme soll hier nicht näher eingegangen werden. Daneben gibt es andere Zähler, sogenannte Amperestunden- oder Coulombzähler[1]), welche nicht die entnommene Arbeit sondern nur die Strommenge in Coulomb messen, ähnlich wie die weiter unten zu beschreibenden Coulometer (Voltameter).

6. Die Erzeugung des elektrischen Gleichstromes.[2])

(Bearbeitet von Dr. G. BRION.)

Zur Erzeugung des elektrischen Stromes kommen im wesentlichen die galvanischen Elemente, die Thermosäulen und die Dynamomaschinen in Betracht. Von den galvanischen Elementen — sowohl den Primärelementen wie den Akkumulatoren — wird an anderer Stelle ausführlicher gesprochen.

Zunächst mögen hier kurz die Thermosäulen behandelt werden, die sich für Ströme von etlichen Ampere und wenigen Volt bewährt haben.

a) Thermosäulen.

Zwei Metallstücke sind mit je einem ihrer Enden zusammengelötet, während die freien Enden auf irgend eine Weise zu einem Stromkreis verbunden werden. Sobald die Lötstelle und die freien Enden, etwa durch Erhitzen der Lötstelle, verschiedene Temperatur besitzen, entsteht eine EMK im Stromkreis, deren Richtung und Größe von den absoluten Temperaturen, den Temperaturdifferenzen der Lötstelle gegen die freien Enden und von der Art der benutzten Metalle selbst abhängig ist. Von den vielen Ausführungen hat sich bis jetzt in Deutsch-

---

1) Näheres hierüber: KÖNIGSWERTER: Konstruktion und Prüfung der Elektrizitätszähler, JÄNECKE, Hannover 1903 und ZACHARIAS: Elektrische Verbrauchsmesser der Neuzeit, KNAPP, Halle 1901.

2) Literatur (von der Spezialfachliteratur soll ganz abgesehen werden):

S. THOMPSON: Die Dynamomaschinen, 2 Bände, 6. Aufl. 1900; breite, leicht faßliche und eingehende Beschreibung.

G. KAPP: Die Dynamomaschinen, 4. Aufl. 1903 und ERHARD: Einführung in die Elektrotechnik, 2. Aufl., Leipzig, BARTH 1903; in beiden Werken ist die Darstellung sehr gedrängt.

Das Gesamtgebiet vom elementar-physikalischen Standpunkte aus behandelt in äußerst klarer Weise GRAETZ: Die Elektrizität und ihre Anwendungen, 11. Aufl. 1904, ebenso in E. COHEN, Elektr. Ströme, Leipzig 1897, HIRZEL.

Aus der großen Masse der in letzter Zeit stark angewachsenen mehr populären Literatur seien genannt:

HOLZT: Die Schule des Elektrotechnikers, 3 Bände, 1896/1903, Leipzig.

RÜHLMANN: Grundzüge der Elektrotechnik, 2. Aufl. 1901, LEINER, Leipzig.

STÖCKHARDT: Elektrotechnik, 1901, VEIT, Leipzig.

SCHMIDT: Experimental-Vorlesungen über Elektrotechnik, KNAPP, Halle.

land die Gülcher-Säule am meisten bewährt (Fig. 22). Die Nickelelektrode (*A*) ist als Brenner ausgebildet. Der elektrische Zusammenhang mit der aus einer Antimonlegierung (*B*) bestehenden anderen Elektrode wird durch Klauen (*C*) und einen gußeisernen Zylinder (*D*) hergestellt.

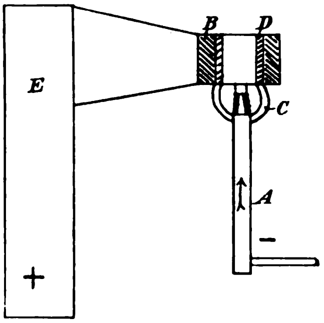


Fig. 22.

Die Verbindung mit dem nächsten Element geschieht durch eine Kupferplatte *E*, welche der besseren Abkühlung halber eine sehr große Oberfläche besitzt. Eine größere Anzahl solcher Elemente sind zu einer Thermosäule hintereinander geschaltet. Dabei sind die Brenner in zwei parallelen Reihen angeordnet und erhalten ihr nach BUNSENS Prinzip mit Luft gemischtes Brenngas aus einem gemeinsamen horizontal gestellten Gasrohr. Durch den Brenner wird die an der Flamme befindliche Lötstelle auf eine hohe Temperatur gebracht, während die zu den Nachbarelementen führenden Teile des Brenners und der Antimonlegierung Zimmertemperatur besitzen. Die erzeugte EMK eines einzelnen Elementes beträgt nur wenige Zentivolt. Eine Säule von 50—60 Elementen gibt also immerhin 2,5—3,0 Volt. Der Hauptvorteil der Thermosäule liegt in ihrer steten Bereitschaft, während die Energieausbeute eine höchst mangelhafte ist, weshalb sie nur für kleine Energiemengen in Frage kommt.

So rechnet man ca. 35 Wattstunden pro Kubikmeter Gas, während bei Dynamos, die von Gasmotoren von wenigen PS angetrieben werden, über 1000 Wattstunden durch dieselbe Gasmenge erzeugt werden.

b) Das Grundprinzip der Dynamomaschinen.

In den meisten Fällen, wo man stärkere Ströme von annähernd konstanter Spannung braucht, werden Dynamomaschinen benutzt, zu deren Wirkungsweisen wir nunmehr übergehen wollen.

Das Grundprinzip ist folgendes: Bewegt sich ein metallischer Leiter von der Länge l cm in einem magnetischen Felde von der Stärke $\mathfrak{H}$ mit der Geschwindigkeit $v \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, so daß Leiter, Feld- und Bewegungsrichtung rechtwinklig zueinander stehen, so wird im Leiter eine EMK induziert: $E = l \cdot v \cdot \mathfrak{H} \times 10^{-8}$ Volt. Falls der Leiter sich nicht senkrecht zur Ebene bewegt, die durch die Richtung des Leiters und des Feldes gegeben ist, so kommt für die Erzeugung der EMK nur die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu dieser Ebene in Betracht.

Die Richtung der EMK, als welche diejenige des von ihr erzeugten positiven Stromes verstanden ist, hängt von der Bewegungs- und von der Feldrichtung ab, derartig, daß sie umgekehrt wird, wenn eine der beiden Größen das Vorzeichen ändert.

Man kann statt eines einzelnen Leiters eine geschlossene Stromschleife betrachten: das Induktionsgesetz formuliert sich in diesem Falle folgendermaßen:

Die in einem geschlossenen Stromkreis induzierte, momentane EMK ist gleich der Windungszahl N des Stromkreises, multipliziert mit der in der Zeiteinheit erfolgten Änderung $\frac{d\Phi}{dt}$ des von der Schleife umschlossenen Kraftflusses Φ, mathematisch ausgedrückt ist $E = -N \cdot \frac{d\Phi}{dt}$. Schaut man in der Richtung des magnetischen Feldes auf die Schleife, so entsteht eine EMK im Sinne des Uhrzeigers, wenn bei der Bewegung eine Verminderung des Kraftflusses, gegen den Sinn des Uhrzeigers, wenn eine Vermehrung des Kraftflusses auftritt. Letztere Darstellung erfordert eine Erklärung des Wortes Kraftfluß. Ein magnetisches Feld

n durch Kraftlinien dargestellt werden; die Stärke $\mathfrak{H}$ des Feldes wird — sobald vom Eisen selbst absehen — an jeder Stelle durch die Anzahl der Kraftlinien ı Quadratzentimeter, die Richtung des Feldes durch die Richtung der Kraft-ien gekennzeichnet. Als Kraftfluß bezeichnet man die Gesamtzahl der durch e Fläche hindurchgehenden Kraftlinien. Mathematisch ausgedrückt ist der aftfluß gleich einer Kraftliniendichte multipliziert mit einer Fläche. Die Ein-it der Feldstärke wird durch eine Kraftlinie pro Quadratzentimeter dargestellt.

Beide Anschauungen, sowohl die von der Bewegung von Leitern im Magnet-d wie die von der Änderung des Gesamtkraftflusses, sind gleichwertig und en sich vorteilhaft auf die Betrachtung der Vorgänge in Dynamomaschinen wenden; bald eignet sich die eine, bald die andere Vorstellung besser.

Zur Erzeugung einer großen EMK braucht man also ein starkes Feld, eine oße Geschwindigkeit und einen langen Leiter, bzw. eine große Anzahl hinter-nander geschalteter Leiter. Um ein Bild von der Größenordnung der dabei Frage kommenden Dimensionen zu geben sei erwähnt daß $\mathfrak{H}$ in der Gegend n 5000 bis 10000 liegt, während die Horizontalkomponente des Erdmagnetis-s rund 0,2 beträgt, die Umfangsgeschwindigkeit bei mittelgroßen Maschinen bis $20\ \frac{\text{m}}{\text{sec}}$, oft sogar mehr, und l, die wirksame Länge des Leiters, zwischen nd 50 cm. Bei Dynamos, welche durch Dampfturbinen angetrieben werden, rd man in bezug auf v und l noch erheblich höhere Werte finden.

Die Anzahl der hintereinander geschalteten Drähte schwankt je nach der forderlichen Spannung der Größenordnung nach, weshalb nähere Angaben nicht gebracht sind.

Die von dieser EMK erzeugte Stromstärke hängt nach dem Ohmschen Ge-tz von der im Kreis herrschenden Gegen-EMK E und dem Gesamtwiderstand ab: $J = \frac{\text{EMK} - E}{W}$. Andererseits ist die maximale Stromstärke, welche eine aschine zu liefern vermag, bedingt durch den Spannungsabfall in der Maschine lbst infolge ihres Ohmschen Wider-andes, durch die Erwärmung des nkers[1] und das Funken an den ürsten, wovon später die Rede sein ird.

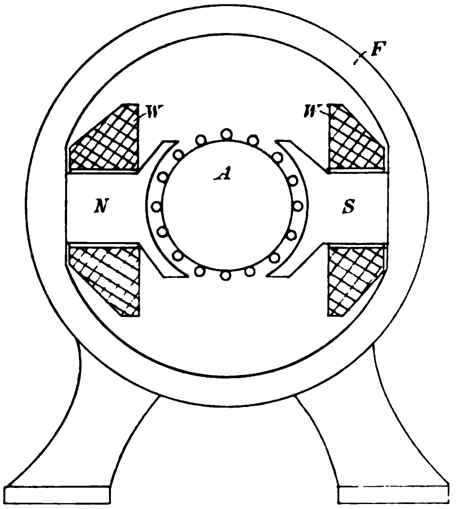


Fig. 23.

c) Allgemeine Anordnung der Dynamomaschine.

Zur Erzeugung eines starken Mag-etfeldes benutzt man ausschließlich Elektromagnete, d. h. Eisenkörper, elche durch eine sie umgebende, stromführende Wicklung zu sehr kräf-tigen temporären Magneten werden. Um das magnetische Feld möglichst dahin zu konzentrieren, wo man es hin haben will, wo die Ankerdrähte zur Erzeugung der gewünschten EMKK sich bewegen, hat man ihm gewisse Formen gegeben. So zeigt Fig. 23 das schematische Bild einer modernen Form, wie sie von vielen Firmen gebaut wird. Hierin bedeuten N und S die Pole

[1] Anker ist bei elektrischen Maschinen derjenige Teil, in welchem durch die Ein-wirkungen eines magnetischen Feldes EMKK erzeugt werden.

des Feldmagneten, *F* das ringförmige Joch, *W* die Erregerwicklung. Di in welchen die EMKK erzeugt werden sollen, sind in irgend welcher \ den Anker *A* befestigt. Derselbe besteht auch aus Eisen, um das ma Feld noch mehr zu verstärken. Er ist jedoch nicht massiv sondern aus ringförmigen, zusammengepreßten Blechen gebaut, da in ihm durch wegung genau so wie in den Kupferleitern EMKK erzeugt werden; die t massiven Eisenkern entstandenen Ströme hätten eine unzulässige Erwärn Ankers und einen ganz unnötigen Energieverlust zur Folge; dadurch Ankerkörper aus Blechen besteht, die voneinander elektrisch isoliert sind die Ströme lokalisiert, und die Erwärmung bleibt gering. Diese im Eis entstehenden Ströme wurden früher oft als Foucault- und werden jetzt als Wirbelströme bezeichnet.

d) Erzeugung der EMK im Anker.

Wir müssen nunmehr untersuchen, auf welche Weise die EMKK werden, und betrachten zu diesem Zweck den Ringanker (Fig. 24). besteht aus ring Blechen, um wel in sich geschlosse lung herumgelegt Kraftfluß im zwischen Feldma Anker sowie in selbst ist in d durch schwache strichelte Linien zeichnet.

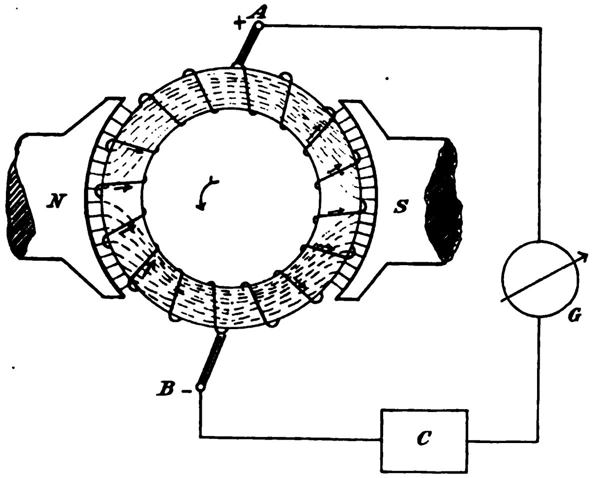


Fig. 24.

Nach der Fassung des In gesetzes sehen bei der Bewegi Ankers in der ei neten Richtung Spulen eine EMK welche von unt oben gerichtet ist; nur diejenigen, welche ungefähr senkrecht zur Vert linie der Pole liegen, tragen zur Erzeugung der Gesamt-EMK nicht bei, diesen Spulen die mo Änderung des Kraftflusse Null ist. Wird auf irge Weise bei *A* und *B* ein hergestellt, und ein äußere kreis durch Einschalten e lastungswiderstandes *C* u Strommessers *G* gebildet Fig. 24 angedeutet, so ent elektrischer Strom. Wi denselben Fall wie den gleichen, parallel geschalt menten *I* und *II* (s. Fig. dem die Spulen links

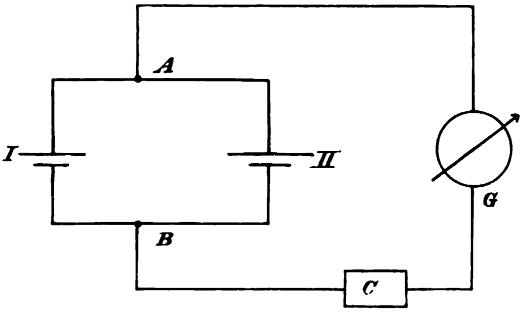


Fig. 25.

Element *I*, die Spulen rechts das andere Element *II* repräsentieren. Ist *A* und *B* in den Elementen keine andere leitende Verbindung vorhanden,

· zwei Elemente kein Strom, solange die beiden Elemente gleiche EMK wird aber der äußere Stromkreis geschlossen, so fließt durch jedes die ·s Gesamtstromes des äußeren Stromkreises.

muß bei der Dynamo die Abnahmestelle *AB* ihre Lage im Raum unbeibehalten, trotz der Bewegung des Ankers. Dies wird durch den ten Kollektor oder tator und die Bürsten der Kollektor besteht ·r Anzahl voneinander Kupferlamellen *L*, die r gußeisernen Büchse zu- ·efaßt werden und einen bilden, welcher auf der velle befestigt ist. Von kerspule (s. Fig. 26) geht ht nach einer solchen melle, gegen welche die *A* und *B* aus Kupfer oder Kohle schleifen; letztere vermitteln den ergang in den äußeren Stromkreis.

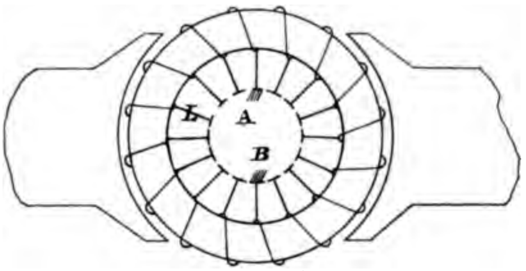


Fig. 26.

dem Trommelanker von v. HEFNER-ALTENECK (Fig. 27) befinden sich ·rdrähte nur auf der äußeren Peripherie des Ankers. Dreht sich hierbei er in der Pfeilrichtung, so entsteht in den Ankerdrähten auf der rechten ·r Figur eine EMK, welche von ach vorn gerichtet ist; in der Figur durch einen Punkt im Zentrum edeuteten Drahtes bezeichnet; in hten auf der linken Seite, dem gegenüber, wird eine EMK in gesetzter Richtung induziert, was in eingezeichnetes Kreuz ange- t. In den Drähten, die momentan · senkrecht zur Verbindungslinie · stehen, wird, weil hier die Bewegungsrichtung mit der Feldrichtung zufällt, keine nennenswerte EMK erzeugt. Die Hauptschwierigkeit besteht iese EMKK zu sammeln, so daß man in dem äußeren Stromkreis eine n einigermaßen gleicher Stärke erhält, was au so wie beim Ringrch den Kollektor er- Hier fallen jedoch die ngen wesentlich kom- aus, und hierauf soll nur der Hand von Fig. 28 gen werden. Die mo- laschinen wickelt man usschließlich als Trom- . Die Drähte befinden zwei Lagen auf dem d sind der besseren halber in der Figur nummeriert. Vom Kollektorsegment *a* geht eine ngslinie nach Draht *1*, auf der hinteren Stirnfläche ist *1* mit *2* verbunden, orderen ist *2* mit Segment *b* verbunden; von *b* geht weiter eine Drahtg nach *3*, auf der hinteren Stirnfläche ist *3* mit *4* verbunden usw. Auch ten wir eine geschlossene Wicklung und kommen auf den Anfangs-

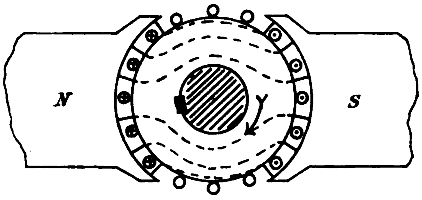


Fig. 27.

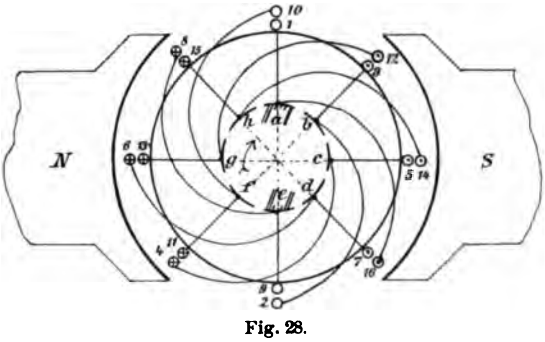


Fig. 28.

draht 1 zurück. Legen wir die Bürsten an die Kollektorsegmente *a* und *e* an, so geht der eine Zweigstrom von *a* über *1, 2, 3, 4, 5, 7, 8* nach *e*, der andere über *16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9* ebenfalls von *a* nach *e*; wie ersichtlich addieren sich in den zwei Stromkreisen die einzelnen EMKK, so daß bei *a* ein + Pol, bei *e* ein – Pol entsteht.

e) Mehrpolige Maschinen.

Für größere Leistungen werden die Maschinen mehrpolig gebaut; am Prinzip wird hierbei wenig geändert; wesentlich anders fällt nur die Ankerwicklung aus; je nach der Wicklung addieren sich nämlich die EMKK, wodurch man größere Spannungen erhält, oder die Ankerdrähte liegen teilweise parallel zueinander, wodurch man größere Ströme aus der Maschine entnehmen kann. Auf die einzelnen Systeme soll hier nicht näher eingegangen werden.

f) Spannungsschwankungen.

Auf einen Punkt ist aber aufmerksam zu machen: trotz gleichmäßiger Wicklung und Winkelgeschwindigkeit erhält man nie eine ganz konstante Spannung; dieselbe pulsiert etwas auf und ab; die Größe der Ungleichförmigkeit hängt von der Anzahl der Ankerspulen und der Kollektorlamellen ab; immerhin liegt bei den meisten Maschinen die Größe der Schwankung weit unter 1 % der Gesamtspannung; für elektrolytische Maschinen von sehr geringer Spannung sind naturgemäß die Schwankungen verhältnismäßig größer.

g) Entstehung des Magnetfeldes.

In der Anfangszeit des Dynamobaues benutzte man zur Erzeugung des Magnetfeldes permanente Magnete oder schickte in die Erregerwicklung den Strom einer magnetisch-elektrischen Maschine. Es ist das Verdienst von Werner v. Siemens, gezeigt zu haben, daß die Maschinen selbst ihren Erregerstrom liefern können, dank dem Umstand, daß immer etwas Magnetismus im Eisen vorhanden ist. Hier soll nur die Nebenschlußmaschine behandelt werden, da sie allein bei elektrolytischen Arbeiten in Frage kommt. Bei diesem Maschinentypus besteht die Erregung aus vielen Windungen dünnen Drahtes, welche direkt von den Bürsten abgezweigt sind.

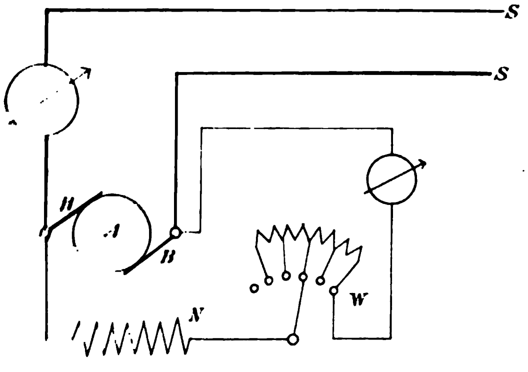


Fig. 29.

Wird die Maschine gedreht, so entsteht infolge des remanenten Magnetismus eine geringe EMK, welche auf die Erregerwicklung wirkend, einen Strom hervorruft, der den ursprünglichen Magnetismus zu verstärken sucht, falls die Maschine in Ordnung ist. Infolge dieses stärkeren Magnetismus wird die EMK größer, daher der Erregerstrom größer usw., die EMK steigt infolgedessen bis zu einem Grenzwert, der gegeben ist durch den Widerstand der Erregerwicklung und die Größe des Magnetismus, den die Maschine überhaupt erzeugen kann.

Die folgenden Figuren sollen die Sache erläutern. In Fig. 29 ist eine Nebenschlußmaschine schematisch dargestellt:

A bedeutet die Dynamo mit dem Kollektor,
BB sind die Bürsten,

;S die Sammelschienen, von denen aus der Strom in den Nutzstromkreis abgenommen wird,

.V ist die Erregerwicklung, welche von den Bürsten abgezweigt ist, also im Nebenschluß zum äußeren Stromkreis liegt,

W ist der variable Vorschaltwiderstand im Nebenschluß und der Widerstand des Nebenschlusses selbst.

d die Maschine läuft, entsteht in den Ankerdrähten infolge des remanenten us eine, wenn auch geringe, EMK. Ist der Nebenschlußkreis geschlossen, ei Fälle möglich, die nebenbei skizziert sind (Fig. 30 und 31). Die Behtung und die Vers Nebenschlusses mit n sollen in beiden selben sein; dagegen remanente Magneie entgegengesetzte haben. Die in den ten erzeugten EMKK Fall Fig. 30 an der rste einen + Pol, an n einen — Pol her- In Fig. 31 ist die Pole umgekehrte. Fließt die Erregerwicklung so wird er in beiden vorhandene Polarität en.

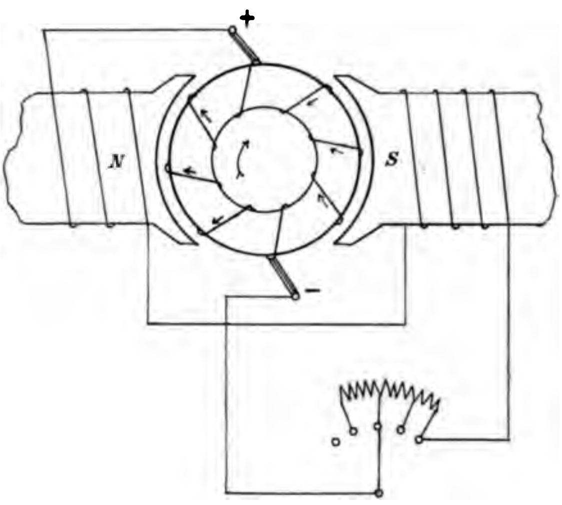


Fig. 30.

sich also durch irgend ll die Maschine magmpolarisiert, so wird elektrisch umpolarisiert. Dies ist aber in den meisten Fällen wegen isierten Instrumente, der Ladung der Akkumulatoren, der angeschalteten ischen Zellen usw. sehr hm. Bei Maschinen für Stromstärken kann man Not durch Umtausch der drähte an den Verbrauchsllen. Es bleibt dagegen n Maschinen nichts weiter ls sie wieder frisch zu eren. Zu diesem Zweck sämtliche Bürsten vom und schickt von außen h einen Strom von ähnannung, wie sie die Ma- Betrieb liefert, in den luß hinein, man muß sich vergewissern, daß hierr Magnetismus im urnen Sinn wieder erzeugt man am besten mittels gnetnadel erkennt, die man vor einen Pol der Maschine hält, oder auch ines polarisierten Strommessers.

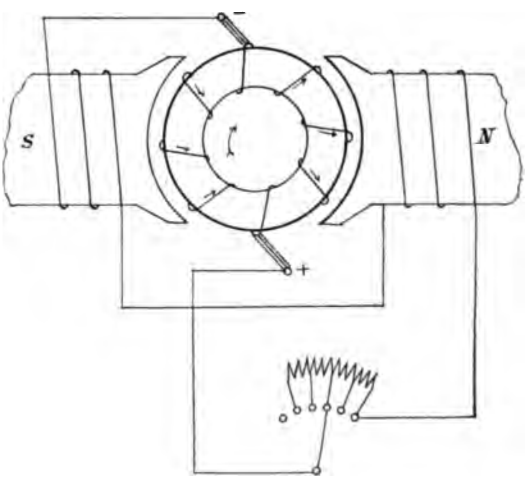


Fig. 31.

sei noch bemerkt, daß für den am häufigsten vorkommenden Fall, wo n parallel auf ein Netz arbeiten, der Nebenschluß zweckmäßig vom Netz

und nicht von der Maschine abgezweigt wird (Fig. 32), hierdurch ist die U polarisierung so gut wie ausgeschlossen.

Es ist aus der Skizze (Fig. 30 u. 31) leicht zu ersehen, daß, wenn die wegungsrichtung oder die Verbindung des Nebenschlusses mit den Bürsten gekehrt wird, die Maschine sich nicht selbst erregen kann, da alsdann der St im Nebenschluß den manenten Magnetis nicht unterstützt, sond ihm entgegenarbeitet; jedoch die Beweguns richtung der Dynamo allgemeinen gegeben, die Drahtverbind von der Dynamof hergestellt werden, sind diese Punkte im gemeinen ein für alle bestimmt.

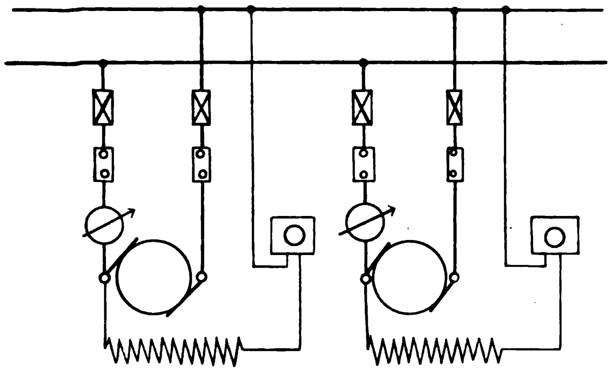


Fig. 32.

Als allgemeine R ist noch festzuhal daß der Nebenschluß nach Möglichkeit stets geschlossen bleiben soll, da die im Feldmagneten ei größeren Dynamo aufgespeicherte magnetische Energie sehr groß ist; bei plötzlichen Unterbrechung des Stromkreises wird dieselbe frei und macht in der unangenehmsten Weise durch Verbrennen der Kontaktstellen, Durchschl der Wicklung, heftige Schläge und Brandwunden bemerkbar.

h) Wirkung des Ankerstromes.

Der Vorschaltwiderstand W im Nebenschluß dient dazu, den Erregerstr und hiermit auch die Spannung an den Klemmen der Maschine innerhalb g wisser Grenzen zu regulieren. Liefert nämlich die Maschine Strom von d Stärke J, so wird im Anker ein Spannungsabfall $(J + i)\,W_a$ eintreten, wo W_a Widerstand im Anker und i der Nebenschlußstrom ist. Es wird also die Spannung gleich sein der erzeugt EMK minus $(J + i)\,W_a$; u diesen Spannungsabfall we zu machen, muß man d Vorschaltwiderstand W ve kleinern; dadurch wird ferner der Magnetismus u die EMK größer.[1])

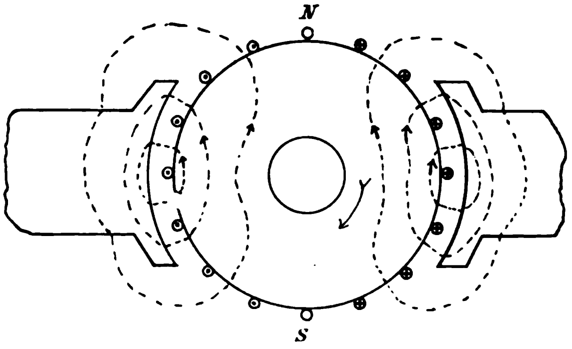


Fig. 33.

Der Strom im Anker h aber noch eine andere Folg er wirkt genau so magne sierend wie der Erregerstr nur steht das Feld, welch er zu erzeugen sucht, ungef senkrecht auf dem ursprü lichen Felde (s. Fig. 33). Das wirklich auftretende Feld ist die Resultiere beider, es erscheint deshalb verzerrt: eine Folge hiervon würde Funkenbild

---

[1]) Je größer der Ankerstrom, um so größer ist der Spannungsabfall; um so größer infolgedessen der Strom i, bzw. um so kleiner der Vorschaltwiderstand W genommen we damit die Klemmenspannung dieselbe bleibt wie bei Leerlauf.

llektor sein, wenn die Bürsten an derselben Stelle verblieben wie bei f. Man ist gezwungen, sie in der Bewegungsrichtung etwas zu verschieben, a eine weitere Verminderung der EMK eintritt. Bei modernen Maschinen rdings der Winkel sehr klein und durch einen Strich an der Bürstenbrille narkiert; in anderen Fällen befindet sich eine besondere Vorrichtung, um ogenannte Ankerreaktion aufzuheben.

i) Verluste in den Dynamomaschinen.

ie bei jeder anderen Maschine wird ein Teil der dem Generator zugeführergie in der Dynamo selbst vernichtet. Die Verluste bestehen aus mecha- Reibung, Joulescher Wärme und magnetischer Arbeit. Reibungsverluste auf durch die Bewegung der Zapfen in den Lagern, durch die Reibung der ıenden Bürsten gegen den Kollektor und durch die Reibung der mitgerissenen Die magnetischen Verluste haben ihren Hauptgrund darin, daß eine gewisse verbraucht wird, um die Ankerbleche umzumagnetisieren. Die Joulesche ist eine Folge des Ohmschen Widerstandes der Erregerwicklung und des und ist in der Zeiteinheit gleich $i^2 W + (i + J)^2 W_a$. Als Wirkungsgrad, ıs Verhältnis der von der Dynamo abgegebenen zur aufgenommenen Energie, nan bei Vollast für Maschinen von etlichen PS rund 80%, bei solchen von ; rund 90%, bei solchen von 500 PS bis gegen 95% rechnen. Bei ger Belastung sinkt der Wirkungsgrad etwas wie bei allen anderen Maschinen. folge dieser Verluste erwärmt sich die Dynamo im Betrieb; die zulässige raturzunahme über die Temperatur des umgebenden Raumes beträgt nach ırmalien für die Verwertung und Prüfung von elektrischen Maschinen und rmatoren (herausgegeben vom Verband Deutscher Elektrotechniker) im inen 50°. Sie ist bei größeren Maschinen oft erheblich geringer. Bei rtischen Maschinen mit starken Stromabnehmern wird die Kollektortempet auf 60° Übertemperatur steigen.

k) Schalttafeln.

ı konstatieren zu können, mit welcher Stromstärke die Maschine läuft, ob ınung richtig ist, um die nötigen Schaltungen vorzunehmen usw., benutzt

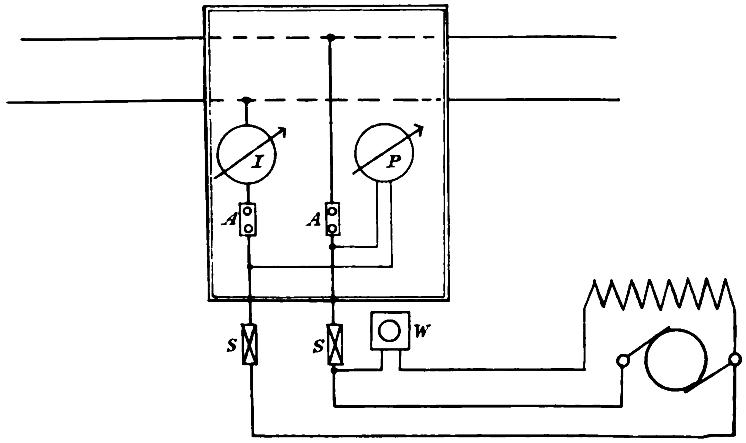


Fig. 34.

Zwischenglied zwischen Dynamo und Abnehmer in Form einer Schaltrauf noch verschiedene andere Apparate, z. B. der Nebenschlußregulator Sicherungen, Platz finden. Fig. 34 gibt die einfachste Form einer Schalt-

tafel, welche zweckmäßig aus Schiefer oder noch besser aus Marmor besteht, falls keine chemischen Bedenken dagegen sprechen. Der Rahmen ist in der Figur durch Doppelstriche angedeutet, um anzugeben, daß die Sicherungen *SS* und der Nebenschlußregulator *IV* besser unten, die Sicherungen sogar hinter der Schalttafel angeordnet werden. Zwei einpolige Schalter *AA* erlauben, jeden Pol einzeln auszuschalten, die Sicherungen haben den Zweck, ein ungehöriges Anwachsen des Stromes zu verhindern und Leitungen und Maschinen hiervor zu schützen, indem sie bei übernormalem Strom durchschmelzen und dadurch den Stromkreis unterbrechen. *P* ist das Voltmeter und *I* das Amperemeter. Meistens gehen von der Schalttafel die Leitungen nach den Hauptverbrauchsstellen ab; dieselben erhalten besondere Schalter und Sicherungen.

l) Verhalten der Dynamomaschine im Betrieb.

Treten Funken zwischen Kollektor und den Bürsten auf, so sind die Gründe hierfür sehr verschieden. Es kann die Bürstenstellung falsch sein, oder ein zu starker Strom die Maschine durchfließen; letzteres ist durch die Angaben des Firmenschildes zu revidieren. Besteht ein elektrischer Schluß zwischen zwei Spulen im Anker, so feuert ebenfalls der Kollektor, und außerdem nimmt der Anker eine ganz unzulässige Temperatur an, was schon am Brandgeruch der Isolation bemerkbar ist. Auch ein Drahtbruch zwischen Anker und Kollektor hat starke Funken zur Folge. Steht die Isolation am Kollektor vor, oder läuft er unrund, so muß er von sachkundiger Hand abgedreht werden; ist er infolge von Einfettung oder von Schwitzen der Isolation verschmutzt, so hilft oft ein Abschleifen mit Glaspapier oder Carborundum. Ist die Drehrichtung verkehrt, so verbiegen sich die Kupferbürsten. Auch ihr Druck auf den Kollektor soll sich innerhalb gewisser Grenzen bewegen. Ist der Druck zu gering, so geraten die Bürsten leicht in Schwingungen, der Kontakt wird schlecht, und es treten Funken auf; ist er zu stark, so ist die Reibung groß, und Bürsten und Kollektor nutzen sich rasch ab.

Gibt die Maschine keine Spannung, bzw. in der falschen Richtung, so ist sie zunächst auf Ummagnetisierung zu untersuchen; auch kann die Nebenschlußspule unterbrochen sein, was durch Auflegen einer gewissen Spannung an den Nebenschluß und durch Einschalten eines Strommessers erkannt wird. Falls die Maschine auf Akkumulatoren arbeitet, ist zu beachten, daß nicht die Akkumulatoren die Dynamo als Motor antreiben; ist nämlich die EMK der Stromquelle geringer als die der Akkumulatoren, so kehrt sich der Strom um, es geben die Akkumulatoren Strom in die Dynamo zurück und treiben sie nunmehr als Motor an, was früher oft vorgekommen ist. Der wirksamste Schutz hiergegen ist die Einschaltung eines Minimalausschalters in den Stromkreis, der dahin wirkt, daß der Strom unterbrochen wird, sobald er unter eine gewisse Größe sinkt, bzw. umgekehrt wird.

m) Wahl der Dynamomaschine.

Ist die Zahl von elektrolytischen Zellen gegeben, welche eine bestimmte Stromstärke und Spannung erfordern, so sind zwei extreme Fälle möglich: entweder man schaltet alle parallel oder alle hintereinander; im ersten Fall, welcher z. B. bei galvanoplastischen Anlagen vorkommt, braucht man eine Dynamo für ganz geringe Spannung und sehr große Stromstärke: die Maschinen arbeiten mit geringerem Wirkungsgrad, sind sehr teuer, und die Kosten für das Leitungkupfer sehr hoch. Schaltet man alle Zellen hintereinander, so ist die Spannung am höchsten und die Stromstärke am geringsten. Da es jedoch meist unmöglich ist, eine hohe Isolation der Anlage aufrecht zu erhalten, schon wegen der niedergeschlagenen Salze, Feuchtigkeit usw., so sind Erdschlüsse und auch Kurzschlüsse kaum zu vermeiden, was bei größerer Spannung eine direkte stete Betriebsgefahr bilde

m einfachsten erscheint es, einen Mittelweg einzuschlagen, einige unter sich arallel geschaltete, kürzere Bäderreihen anzuwenden und eine Maschine mit einer esamtspannung von 100 — 200 Volt zu nehmen.

Da bei den meisten elektrochemischen Betrieben eine Unterbrechung mit roßen Verlusten verbunden ist, so muß man für passende Reserven sorgen.

Hier und da werden Reserveanker, als der empfindlichste Teil der Anlage, n unmittelbarer Nähe der Maschinen aufgestellt, so daß bei Defekten in kürester Zeit Abhilfe geschaffen werden kann. In der Regel jedoch ist eine komplette Dynamo mit Antriebsmaschine vorgesehen. Man wird die erforderliche Leistung in mehrere gleiche Teile zerlegen und die Zahl der Maschinen um eins größer wählen, z. B. bei einer 800 PS Anlage drei Maschinen à 400 PS aufstellen. Eine allgemeine schematische Lösung läßt sich allerdings kaum geben. Als Regel gilt nur, daß man nicht zu viele kleine Maschinen aufstellt, da die größeren Maschinen stets billiger arbeiten.

7. Kosten der von Dynamomaschinen gelieferten elektrischen Arbeit.[1])

Die Kosten der elektrischen Arbeit hängen, wie oben gezeigt, in erheblichem Grade von der Größe der betriebenen Maschinen ab und sind um so geringer, je mehr die letztere und damit der Umfang des Betriebes gesteigert ist. Vor allem aber werden die Kosten der elektrischen Arbeit von denen der mechanischen Arbeit bestimmt, durch welche sie erzeugt wird. Es kommen hier drei Kraftquellen in Frage:

1. Die Kraft strömenden Wassers, welche auf Turbinen gelenkt wird und durch iese die oft unmittelbar auf die Turbinenachse montierte Dynamomaschine antreibt.[2])

2. Die Dampfkraft, welche, durch Verbrennung von Kohlen unter dem Dampfessel erzeugt, mittels Dampfmaschinen oder Dampfturbinen Dynamomaschinen ntreibt.

3. Die Kraft explodierender Gase, z. B. der aus Hochöfen entweichenden Gichtgase der der Abgase der Kokereien von Eisenwerken oder Zementfabriken, welche durch re Explosion Gasmotoren antreiben und Dynamomaschinen durch diese bewegen.

Die Anlage- und Betriebskosten für die Erzeugung elektrischer Energie auf esen drei Wegen sind im Jahre 1900 von O. v. MILLER[3]) sehr umsichtig berechnet orden. Er machte dabei die Voraussetzung, daß die gedachte Anlage 6000 Pferdeärken liefern solle, und diese am Ort der Erzeugung in elektrische Energie, d. h. 100 Kilowatt, umgewandelt werden. Es ergaben sich am Schaltbrett der Kraftanlage:

Für Wasserkraft	Für Dampfkraft			Für Gichtgase		
Turbinen zu je 1200 PS und 1 Reserveturbine zu 1200 PS	4 Dampfmaschinen zu je 1500 PS und 1 Reservemaschine zu 1500 PS			6 Gichtgasmotoren zu je 1000 PS und 1 Reservemotor zu je 1000 PS		
Die Anlagekosten in Mark für 1 Kilowatt.						
467	517			545		
Die Betriebskosten bei jährlich 320 Betriebstagen zu 24 Stunden auf 1 Kilowattstunde in Pfennigen						
	wenn 1 kg Kohle kostet			wenn 1 cbm Gas kostet		
	0,5	1,0	1,5	0,1	0,2	0,3
0,59	1,79	2,52	3,25	1,61	2,12	2,63

[1]) EBERLE. Kosten der Krafterzeugung (1898).

[2]) Vgl. z. B. Zeitschr. Elektroch. 7, 106 und 107 (1900).

[3]) Zeitschr. Elektroch. 7, 172 (1900).

Während die Unterschiede in den Anlagekosten keine sehr großen sind und auch durch die seit 1900 erheblich fortgeschrittene Technik großer Gasmotoren nicht unwesentlich noch ausgeglichen sein dürften, erscheinen die Betriebskosten außerordentlich wechselnd.

Der oben für eine Wasserkraft zugrunde gelegte Preis kann freilich erheblich schwanken, da hierfür die außerordentlich wechselnden Kosten der Fassung der Wasserkraft, ihrer Hinleitung an einen zum Fabrikbau geeigneten Ort, die Kosten des Wasserrechts usf. in Frage kommen, neben dem Umstande, ob die Wasserkraft in erforderlicher Stärke das ganze Jahr zur Verfügung steht oder in gewissen Jahreszeiten ganz oder teilweise aussetzt. Geeignete kontinuierliche Wasserkräfte stehen an großen Strömen mit starkem Gefälle oder an solchen kleineren Flußläufen zur Verfügung, welche durch Gletscherwässer gespeist werden, also zumal in den Hochgebirgen in großer Zahl. In den Alpen, wo Wasserkräfte von mehreren hunderttausend Pferdestärken zur Gewinnung elektrischer Arbeit ausgebaut sind, kostet eine Jahrespferdekraft (d. h. 1 Pferdekraft während 360 Tagen bei 24stündigem Betrieb) in seltenen Fällen nur 25 Mark, wie es bei v. Millers Berechnung zugrunde gelegt ist. Aber auch 40 bis 50 Mark muß noch als billig gelten und dürfte oft nicht erreicht werden. Am Niagarafall, dessen gewaltige Arbeitsfähigkeit das Zentrum einer sehr bedeutenden elektrochemischen Industrie geworden ist, kostet die aus der Zentrale abgegebene Jahrespferdestärke 58 bis 83 Mark[1]), d. h. 0,95 bis 1,35 Pfg. die Kilowattstunde, und ähnliche Preise dürften auch an anderen Stellen für Wasserkräfte nichts seltenes und um so weniger von Belang sein, je billigere Transportbedingungen und je günstigere Abnahmeverhältnisse am Erzeugungsort der Kraft vorhanden sind.

Der Wasserkraftbetrieb kann also die bei weitem billigste Gewinnungsart elektrischer Arbeit sein und wird von der elektrochemischen Technik stets aufgesucht für solche Fabrikationen, für welche die Kosten der Kraft den überwiegenden Teil aller Betriebskosten bilden.

Aber gerade in der Elektrochemie wässeriger Lösungen ist dieser Fall selten: meist sind zu deren Durchführung Kohlen unerläßlich, welche neben billigen Wasserkräften selten zu finden sind. Sehr oft werden zum Eindampfen oder Erhitzen großer Flüssigkeitsmengen erhebliche Dampfmengen gebraucht, welche bei Wasserkraftanlagen besonders erzeugt werden müssen, bei Dampfkraftanlagen aber ohne weiteres im Abdampf der Maschinen zur Verfügung stehen. Dadurch kann auch eine billigere Wasserkraft doch im ganzen einen teureren Betrieb ergeben, als er mittels Dampfkraft durchführbar wäre.[2])

Daher besitzt das Deutsche Reich, dem nur wenige große Wasserkräfte zur Verfügung stehen, an welchen dann, wie namentlich an den Stromschnellen des Rheins in Rheinfelden[3]), eine große elektrochemische Industrie sich angesiedelt hat, umfangreiche elektrochemische Betriebe fern von großen Wasserkräften an solchen Orten, wo besonders billige Kohle zur Verfügung steht. In den ausgedehnten Braunkohlenlagern der preußischen Provinz Sachsen[4]), wo eine an sich minderwertige, also für weiteren Transport nicht lohnende Braunkohle (1 g = 2200 bis 3000, selten bis 4000 cal) sehr leicht im Tagebau gewonnen werden kann und mit Seiltransport unmittelbar an die Kessel geführt wird, dürfte der Preis

---

[1]) F. Haber, Zeitschr. Elektroch. 9, 355 und Electroch. Industry 1, 12 (1903).

[2]) Kaufmann, Zeitschr. Elektroch. 7, 186 (1903).

[3]) Von den im Kraftwerk Rheinfelden gewonnenen 25000 Pferdekräften wird etwa ein Drittel von der Elektrochemie benutzt. Außerdem dienen im Deutschen Reiche mehrere größere oder kleinere Wasserkräfte der Elektrochemie, z. B. am Lech in Gersthofen, in Laufen am Neckar, Schladern a. d. Sieg u. a. In Zukunft könnten auch große Talsperren zur Stromerzeugung Wasserkräfte liefern.

[4]) Der Oberbergamtsbezirk Halle produzierte 1900 27,4 Mill. Tonnen Braunkohle, d. h. 80,6% der gesamten Braunkohlenförderung Preußen. Die Preise dürften 1,20—1,80 Mark für 1 Tonne im Kesselhause der Fabriken betragen.

1 Kilowattstunde zu 2,1—2,4 Pfennig, also zwischen den beiden niedrigsten v. MILLER berechneten Werten liegen. Hier hat sich in der Tat auch eine große elektrochemische Industrie entwickelt. Ein zweites Zentrum derselben befindet sich am Oberrhein und am Main, wo überhaupt die größten chemischen Fabriken dicht beieinander liegen und dadurch günstige Abnahmebedingungen bieten. Hier steht westfälische Kohle, auf dem Wasserwege angeliefert, zur Verfügung, doch dürfte immerhin die Kilowattstunde hier kaum unter 3,5—4 Pfennig zu stehen kommen, womit allerdings wohl die oberste Grenze des Kraftpreises bei der elektrochemischen Erzeugung billiger Massenprodukte, wie etwa Alkali und Chlor, erreicht sein dürfte.

Erheblich billiger würden sich, wie aus den v. MILLERschen Berechnungen folgt, die Kraftpreise bei Gichtgasanlagen stellen. Diese erst in den letzten Jahren durch die Konstruktion großer Gasmotoren in den Vordergrund getretene Möglichkeit hat bislang für die elektrochemische Industrie keine Verwertung gefunden, da diese zur Zeit den Umfang etwa erreicht hat, welcher der Aufnahmefähigkeit des Marktes für ihre Produktion entspricht. Sollten aber neue große Gebiete der elektrochemischen Industrie sich erschließen, so würden allein in den Gicht- und Kokereigasen der rheinisch-westfälischen Eisenindustrie einige hunderttausend Pferdekräfte billig zur Verfügung stehen [1]), welche heut noch größtenteils brach liegen.

Man darf nun aber hierbei nicht vergessen, daß die Bewertung der Konkurrenzmöglichkeit verschiedener Länder auf elektrochemischem Gebiete nur nach den in ihnen möglichen Preisen von Kraft, Transport und Rohmaterialien eine einseitige ist. Denn es kann stets höhere und besser geschulte Intelligenz auch bei beträchtlichen Preisen dieser Faktoren noch Betriebe konkurrenzfähig machen mit solchen, wo weniger fortgeschrittene Intelligenz über günstigere Preisverhältnisse verfügt.

---

[1]) H. GOLDSCHMIDT, Zeitschr. Elektroch. 6, 78 (1899); 7, 186 (1900).

Kapitel 2.

Das Faradaysche Gesetz und seine praktischen Folgerungen.

1. Das Faradaysche Gesetz.

Die elektrische Energie lernten wir als das Produkt von Spannung und Strommenge kennen. Jeder dieser Faktoren beeinflußt die Erscheinungen bei der gegenseitigen Umwandlung von elektrischer und chemischer Energie ineinander nach ganz bestimmten Gesetzen. Es soll zunächst die Beziehung der Strommenge zu den elektrochemischen Erscheinungen erörtert werden.

Damit der Strom in eine Lösung gelangen kann, um in ihr chemische Arbeit zu vollziehen, muß er in die Lösung durch metallische Leiter eingeführt werden. Die beiden metallischen Zuführungen, welche in die Lösung tauchen, heißen die Elektroden, und zwar diejenige, an welcher der positive Strom in die Lösung tritt, die Anode, diejenige, an der die positive Elektrizität die Lösung verläßt und die negative Elektrizität in sie eintritt, die Kathode.

An den Elektroden treten nun während des Stromflusses dauernd Zersetzungsprodukte der gelösten Stoffe auf. Über deren Qualität und ihre Beziehungen zur Elektrizitätsart wurde schon in der Einleitung die von Berzelius und Hisinger zuerst in systematischer Weise festgestellte Tatsache hervorgehoben, daß an der gleichen Elektrode stets chemisch verwandte und zu den an der entgegengesetzten Elektrode erscheinenden Zersetzungsprodukten im chemischen Gegensatz stehende Stoffe auftreten, also an der Anode Sauerstoff, die Halogene, Säuren erscheinen und die Metalle sich lösen, an der Kathode Wasserstoff oder Metalle abgeschieden werden und Basen entstehen.

Die Beziehungen der Quantität der Zersetzungsprodukte zur Quantität des Stromes, der Strommenge bzw. der Stromstärke hat Michael Faraday festgestellt durch Vergleich der elektrochemischen mit den der Stromstärke entsprechenden elektromagnetischen Wirkungen eines Stromes. Seine Experimentaluntersuchungen führten ihn zur Erkennung folgender wichtigen Gesetze:

1. Scheidet der Strom ein einziges Zersetzungsprodukt an einer Elektrode ab, so sind die in der gleichen Zeit erzeugten Mengen desselben proportional der Stromstärke, bzw. die überhaupt erzeugten Mengen proportional der Strommenge, welche während der Abscheidung die Lösung durchflossen hat.

2. Fließt der Strom durch verschiedene, hintereinander geschaltete Lösungen verschiedener Verbindungen, so stehen die Mengen der aus diesen in gleichen Zeiten abgeschiedenen Zersetzungsprodukte im Verhältnis von deren Äquivalentgewichten. Ebenso sind die vom Strome an Kathode und Anode derselben Zelle abgeschiedenen Substanzmengen einander chemisch äquivalent.

Werden also in verschiedenen mit Elektroden versehenen Gefäßen hintereinander geschaltet, z. B. eine Lösung von Salzsäure, alsdann eine solche von Silbernitrat, dann von Nickelchlorid und endlich von Stanniammoniumoxalat, so werden, wenn an der Kathode der ersteren Lösung 1,008 g Wasserstoff vom Strome entwickelt wird, an den Kathoden der folgenden Lösungen 107,93 g *Ag*, $\frac{58,7}{2}$ g *Ni*, $\frac{119}{4}$ g *Sn* niedergeschlagen werden. An der Anode der ersteren Lösung wird zugleich 35,4 g Chlor in Freiheit gesetzt, und ganz die gleiche Menge entsteht an der dritten Anode; an der zweiten und vierten Anode dagegen wird Sauerstoff entwickelt, und zwar jedesmal $\frac{16}{2}$ g.

Diese Gesetze haben sich im Laufe der Zeit als eben so genaue Naturgesetze erwiesen wie die Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen[1]), welche die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen beherrschen.

2. Leiter zweiter Klasse.

Aus der vollkommen Genauigkeit des ersten Gesetzes folgt, daß eine Lösung, welche unter chemischer Zersetzung den Stromdurchtritt erlaubt, dies nur unter gleichzeitiger chemischer Zersetzung tut; Stromdurchgang und Zersetzung sind dann zwei Seiten desselben Vorganges, sie stehen im Verhältnis von Ursache und Wirkung; Stromdurchgang ohne chemische Zersetzung erlaubt eine Substanz nicht, wenn überhaupt der Stromdurchtritt von einer chemischen Veränderung begleitet ist.

Eine Substanz, welche den Strom nur unter materieller Veränderung, d. h. also infolge chemischer Zersetzbarkeit durch den Strom, leitet, heißt ein Elektrolyt oder ein Leiter zweiter Klasse, zum Unterschiede von den metallisch leitenden Stoffen oder Leitern erster Klasse, welche dem Strom den Durchtritt gestatten, ohne materielle Veränderung dabei zu erleiden.

Leiter zweiter Klasse müssen mehratomige Molekeln besitzen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß von den chemischen Verbindungen[2]) es wesentlich Basen, Säuren und Salze sind, welche unter geeigneten Umständen in nennenswertem Maße stromleitend wirken können, während andere Körperklassen, wie z. B. Kohlenwasserstoffe und ihre Halogen- oder Nitroverbindungen, Amide, Ketone, Nitrile und viele andere zumeist der organischen Chemie angehörige Verbindungen, nur ein äußerst geringes, erst mit sehr feinen Meßvorrichtungen auffindbares elektrisches Leitvermögen aufweisen. Der Unterschied der beiden genannten Körperklassen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, als Leiter zweiter Klasse zu dienen, ist also zwar nur ein gradueller, der Abstand in der Größenordnung des Leitvermögens ist aber gewöhnlich ein so starker, daß nur mit Hilfe von Salzen, Säuren und Basen ein leicht erkennbarer Stromdurchtritt erfolgen kann, und wesentlich von solchen Verhältnissen soll hier die Rede sein.

Ein an sich zur elektrolytischen Stromleitung befähigter Körper vermag in reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur weder als fester noch als flüssiger Körper diese seine Fähigkeit in leicht merklichem Grade zu betätigen; kristallisierte Salze leiten ebensowenig wie reine Schwefelsäure, reine Flußsäure.[3])

---

[1]) Vergl. E. Bose, Chem. Ztg. (1902) 26, 47—48, 66—68; Th. Richards und W. N. Stull, Zeitschr. physik. Chem. 42, 621 (1903).

[2]) Wenn man von dem ausnahmsweise in flüssigem Schwefeldioxyd betätigten Leitvermögen der freien Halogene (P. Walden, Zeitschr. phys. Ch. 43, 406 [1903]) absieht. Auch dieses rührt wohl von einer Verbindung mit dem Lösungsmittel her.

[3]) Hiervon macht die reine Salpetersäure eine Ausnahme. Sie ist aber sehr wahrscheinlich keine in sich einheitliche Flüssigkeit, sondern die Lösung einer oder mehrerer tautomerer Formen des Moleküls HNO_3 in einer anderen Form desselben.

Diese Stoffe werden aber zu erheblich leitenden Elektrolyten, wenn sie entweder in Lösung gebracht, oder wenn sie bei hoher Temperatur verflüssigt, geschmolzen werden.

Auch feste Körper können bei Glühhitze ein sehr merkliches Leitvermögen annehmen, und zwar um so leichter, je mehr fremde Stoffe sie enthalten; ihr Widerstand ist aber auch dann noch so groß, daß die vom Strom erzeugte Joulesche Wärme sie auf strahlende Weißglut erhitzt (Nernst-Lampe).[1]

Bei gewöhnlicher Temperatur ist nun aber auch nicht jede Lösung von Basen, Säuren oder Salzen zur Stromleitung befähigt, sondern das Auftreten eines nennenswerten elektrischen Leitvermögens hängt von der Natur des Lösungsmittels ab. Chlorwasserstoff in Chloroform oder Toluol gelöst, essigsaures Natrium in Äther gelöst, vermögen den Strom etwa ebensowenig zu leiten wie die genannten reinen Lösungsmittel selbst.

Lösungsmittel, welche befähigt sind, die zu Leitern zweiter Klasse veranlagten Körper zu Elektrolyten zu machen, sind zunächst hydroxylhaltige Flüssigkeiten: das Wasser, der Methylalkohol[2], der Äthylalkohol, das Glyzerin, die Ameisensäure.[3] Hierzu kommen Aceton[4], die reine Blausäure[5] und manche Nitrile. Ferner sind flüssiges Ammoniak, flüssige schwefelige Säure[6], reine Flußsäure und manche andere anorganische Flüssigkeiten, zumal Chloride von Nichtmetallen, als Lösungsmittel zur Herstellung elektrisch leitender Lösungen geeignet.

Wenn man von der wichtigen Tatsache absieht, daß die Lösung des Fluorkaliums in reiner Flußsäure der Elektrolyt war, aus welchem Moissan durch den Strom das elementare Fluor rein darstellte, so haben die nichtwässerigen Elektrolyte bisher keine nennenswerte Anwendung gefunden, so wichtig auch die theoretischen Studien sind und noch sein werden, welche sich grade mit ihnen beschäftigen. Da im folgenden vor allem die Anwendung der Elektrochemie behandelt werden soll, so werden es meistens nur die **wässerigen Lösungen der Elektrolyte** sein, von denen hier zu sprechen ist. Die eine gesonderte Behandlung erfordernden schmelzflüssigen Elektrolyte sollen im folgenden **nicht** in die Besprechung eingeschlossen werden.[7]

3. Das elektrochemische Äquivalent und die Stromausbeute.

Als Einheit der Strommenge wurde oben das Coulomb definiert als diejenige Strommenge, welche aus Silbernitratlösung 1,118 mg Silber abscheidet. Leitet man also einen Strom durch eine Silbernitratlösung, so gibt die hier ausgeschiedene Zahl Milligramm Silber, dividiert durch 1,118, die vom Strom gelieferte Zahl Coulombs. Soll 1 Grammatom, also 107,93 g Silber abgeschieden werden, so sind hierzu 96540 Coulomb erforderlich.[8]

Nach dem oben zu **zweit angeführten Gesetze** Faradays ist aber die gleiche Strommenge erforderlich, um 1 Grammäquivalent irgend eines an-

[1] W. Nernst, Zeitschr. Elektroch. 6, 41 (1899); vgl. auch W. Nernst und Reynolds, Götting. Nachr. 1900, Heft 3; E. Bose, ebenda, 1902, Heft 1. Über das Leitvermögen von Glas bei 300—400 s. E. Warburg, Wiedem. Ann. 21, 644 (1884); über dasjenige von erhitztem aber noch nicht geschmolzenem Natronhydrat und Baryumchlorid s. F. Haber und St. Tolloczko, Zeitschr. anorg. Ch. 41, 407 (1904).

[2] G. Carrara, Gazz. Chim. 26, 1, 119 (1896); ebenda 27, I, 422 (1897).

[3] U. Tessarin, Gazz. Chim. 26, 1, 311 (1896).

[4] G. Carrara, Gazz. Chim. 27, I, 207 (1897).

[5] M. Centnerszwer, Zeitschr. physik. Ch. 39, 217 (1901); L. Kahlenberg und H. Schlundt, Journ. Phys. Chem. 6, 447 (1902).

[6] P. Walden, Ber. d. D. chem. Ges. 32, 2862 (1899); Zeitschr. phys. Ch. 39, 513 (1902), 43, 385 (1903).

[7] Vgl. den von R. Lorenz bearbeiteten Teil des Handbuches der angewandten physikalischen Chemie: „Feuerflüssige Elektrolyse und Elektrothermie“.

[8] Vgl. die Fußnote S. 9.

deren Stoffes zur Abscheidung zu bringen. Man nennt daher den Betrag von 96540 Coulomb (= 26,86 Amperestunden) das **elektrochemische Äquivalent** oder die Kapazität eines Grammäquivalentes; bei allgemeinen Rechnungen bezeichnet man diese Strommenge mit $1F$.

Für elektrochemisches Arbeiten ist es wichtig, diejenigen Substanzmengen zu kennen, welche auf eine Amperestunde vom Strome erzeugt werden. Diese Werte für einige der aus wässeriger Lösung am häufigsten elektrochemisch hergestellten Stoffe sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt.

1 Amperestunde vermag zu erzeugen:

An der Kathode	An der Anode
4,0248 g Silber	1,322 g Chlor
1,186 g Kupfer (aus Cuprisalzlösung)	2,982 g Brom
1,219 g Zink	4,730 g Jod
1,094 g Nickel	0,2983 g Sauerstoff
0,0375 g Wasserstoff	0,7618 g Kaliumchlorat.
2,094 g Kalihydrat	
1,494 g Natronhydrat	

Hierbei ist nun zu bedenken, daß ein und dasselbe Metall oft mit verschiedener Wertigkeit, also mit wechselndem Äquivalentgewicht, in Lösungen auftreten kann; z. B. können Kupfer oder Quecksilber bald ein-, bald zweiwertig in ihren Salzen funktionieren. Dann werden je nach der vorliegenden Verbindungsstufe des Elementes durch die gleiche Strommenge solche Mengen dieses Elementes abgeschieden werden, welche sich umgekehrt wie die Wertigkeiten in den betreffenden Lösungen verhalten. So ist Kupfer in Cyankalilösungen einwertig, die Amperestunde wird also der Theorie nach aus solchen doppelt soviel Kupfer niederschlagen als aus der zweiwertiges Kupfer enthaltenden Cuprisulfatlösung; ähnlich liegt es mit den aus Merkuronitrat- und aus Merkuricyanidlösung gefällten Quecksilbermengen.

Mit Hilfe obiger Zahlen ist man stets in der Lage, die durch Aufwendung einer bestimmten Strommenge höchstens zu erwartende Gewichtsmenge einer bestimmten Substanz, die **theoretische Stromausbeute** an ihr, zu ermitteln.

Es ist nun aber nur selten der Fall, daß der Strom an einer Elektrode ein einziges Produkt liefert. Sehr oft werden an derselben Elektrode deren mehrere nebeneinander vom Strome erzeugt. Dann entspricht die **Summe** der von ihnen abgeschiedenen Grammäquivalente der aufgewendeten Strommenge. So wird z. B. an der Kathode neben Zink stets Wasserstoff, an der Anode neben Chlor aus Chloridlösungen häufig Sauerstoff vom Strome abgeschieden: in solchen Fällen wird also nicht die theoretische Stromausbeute an Zink oder Chlor erhalten, sondern an Stelle eines gewissen Teiles der nach der Strommenge zu erwartenden Zink- oder Chlormenge erscheint eine äquivalente Wasserstoff- bzw. Sauerstoffmenge.

Ein anderer Fall ist der, daß ein vom Strome **primär** erzeugter Stoff mit dem Wasser der Lösung oder mit anderen in ihr vorhandenen Stoffen in chemische Wechselwirkung tritt; derartige bei Elektrolysen auftretende Produkte werden **sekundäre** Produkte genannt; da sie ihrer Menge nach mit den bei ihrer Erzeugung verbrauchten primären Produkten im Verhältnis der chemischen Äquivalente stehen, so sind auch ihre Mengen der Strommenge äquivalent. So verläuft der kathodische Vorgang bei der Elektrolyse eines Kalisalzes so, als schiede der Strom primär Kalium ab, und lieferte dieses alsbald mit Wasser nach der Gleichung $K + H_2O = KOH + H$ Wasserstoff und Kali. An Stelle von 1 Äquivalent K entsteht hier also sowohl 1 Äquivalent H wie auch ein Äquivalent KOH gleichzeitig, und ähnlich tritt durch einen erst später zu

schildernden Vorgang an der Anode sowohl Sauerstoff wie freie Säure, zu jedes in einer der Strommenge äquivalenten Menge, auf. Würde ferner die Lösung an der Kathode einen reduzierbaren Körper enthalten, so l dieser Wasserstoff verbrauchen, und an Stelle des freien Wasserstoffs träte das Reduktionsprodukt als Ergebnis der Stromwirkung auf, aber seine stehung brauchte die Wasserstoffentwicklung nicht ganz zu unterdrücken, sie sie gegebenenfalls auch nur vermindern; es entständen dann Wasserstoff un duktionsprodukt, daneben etwa Kalihydrat in solchen Mengen, daß die Su der Äquivalente der beiden ersten gleich der Zahl der Äquivalente Alkali

Meist ist es ein einziges Produkt, welches man durch einen Elekt vorgang zu gewinnen wünscht; und die daneben auftretenden Stoffe sind oder weniger unerwünschte, häufig nicht oder schwer verwertbare Nebenpro deren Menge man möglichst einzuschränken bemüht ist: man strebt, die liche Stromausbeute an dem gewünschten Körper der theoretischen tu nahe zu bringen. Es ist stets eine sehr wichtige Aufgabe, die von einer stimmten elektrolytischen Prozeß gelieferte Stromausbeute, v stets in Prozenten der theoretischen ausgedrückt wird, zu erfahren. Dazu es der analytischen Feststellung der vom Strom gelieferten Substanzmeng der Ermittlung der hierzu verbrauchten Strommenge.

4. Messung der Strommenge mittels der Coulometer (Voltamet

Die Bestimmung der Strommenge erfolgt in der Technik durch Festst der mittleren Stromstärke und Multiplikation derselben mit der zur Elekt verbrauchten Zeit, oder genauer durch Amperestundenzähler. Im Laborat beim genauen Studium elektrochemischer Prozesse aber, benutzt man meist mente, welche bisher als Voltameter bezeichnet wurden. Da aber Name allzuleicht mit Voltmeter verwechselt wird und auch ganz aus der für trische Meßinstrumente gebräuchlichen Nomenklatur herausfällt, so soll im folg einem Vorschlage von Th. Richards[1]) zufolge, für Voltameter die sachgem und praktischere Bezeichnung Coulometer gebraucht werden. Coulo sind elektrolytische Zersetzungszellen, deren Beschickung und Anordnun währleistet, daß in ihnen nur ein einziger elektrochemischer Vorgang statt dessen Produkt leicht und genau quantitativ ermittelt werden kann. Die benutzten derartigen Instrumente sind das Silbercoulometer, das Kupfer meter, das Knallgascoulometer. Sei z. B. im Kupfercoulometer an der Ka p g Kupfer abgeschieden, während bei einer in den gleichen Stromkreis dal geschalteten Elektrolyse q g eines Stoffes vom Äquivalentgewicht A vom S erzeugt wurden, so gibt, da das Äquivalentgewicht des Kupfers 31,8 beträg Proportion

$$\frac{p}{31{,}8} : \frac{q}{A} = 100 : x$$

in x den prozentischen Wert der vorliegenden Stromausbeute.

Damit die genannten Coulometer der Bedingung genügen, daß in nur ein einziger Vorgang und dieser ohne Verlust der von ihm gelieferten dukte stattfindet, bedarf es stets der Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßr deren Feststellung nicht ohne Mühe erfolgt ist; ihre Begründung kann zu erst später gegeben werden.

Für alle Strommessungen, bei denen es auf höchste Genauigkeit ank zumal bei der Bestimmung sehr kleiner Strommengen, bedient man sic Silbercoulometers. In diesem dient die an der Kathode niedergeschl

[1]) Zeitschr. f. physik. Ch. 41, 302 (1902), Fußnote.

Silber zur Messung der Strommenge. TH. W. RICHARDS und G. W. HEIMROD[1]), die Ursachen früher schon bekannter kleiner Ungenauigkeiten des Silber-
eters sehr sorgfältig erforscht und die Wege zu ihrer Vermeidung erkannt geben ihm folgende Einrichtung: Als Kathode dient ein 120 ccm fassender egel; in ihm hängt an isoliert angebrachten Platindrähten eine 50 mm nd 20 mm weite Pukallsche Tonzelle von 1 mm Wandstärke, in welche s Feinsilber bestehende Anode eintaucht; der Elektrolyt ist eine Lösung 0 g frisch bereitetem Silbernitrat in 100 ccm. Ist nicht der allerhöchste on Genauigkeit erforderlich, so genügt auch ein kleinerer Platintiegel, in n eine mit Fließpapier oder Seide umhüllte Feinsilberanode eingehängt ist; ann auch von der Benutzung jedesmal ganz frisch bereiteten Elektrolyts hen werden: doch muß man alsdann darauf gefaßt sein, etwa 0,04—0,1 % e Werte zu finden. Das Silber scheidet sich an der Kathode in weiß-Kristallnadeln ab: man wäscht den Niederschlag mit Wasser und Alkohol ocknet ihn bei 160° oder noch besser bei beginnender Rotglut.

ei präparativen Arbeiten dient in den weitaus meisten Fällen mit großem das durch die Bequemlichkeit seiner Handhabung ausgezeichnete Kupfer-meter[2]), bei welchem man das Gewicht des an der Kathode aus Sulfat-niedergeschlagenen Kupfers zur Bestimmung der verbrauchten Strommenge . Der Apparat wird zweckmäßig so hergerichtet, daß man an den Breit-eines rechteckigen Glastroges zwei in Pergamentpapier gehüllte Bleche wöhnlichem Handelskupfer anbringt, welche, miteinander parallel geschaltet, de dienen. In der Mitte zwischen ihnen und parallel zu ihnen hängt ein als le dienendes, dünnes Kupferblech an einem Kupferdraht. Der Elektrolyt aus einer 125 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und 50 g H_2SO_4 in 1 l enthaltenden , welcher man, wie OETTEL zweckmäßig gefunden hat, noch 50 g Alkohol wenn das Kupfercoulometer bei kleineren Stromstärken (unter 1 Ampere) ast genaue Angaben liefern soll. Wichtig ist die richtige Wahl der Größe der le; ihre beidseitige Oberfläche muß so bemessen sein, daß bei Benutzung nannten Elektrolyten auf 1 qcm nicht mehr als 0,02 bis 0,03 Ampere und weniger als 0,005 Ampere, am besten 0,01 bis 0,015 Ampere kommen. hlässigt man dies, so wird entweder das Kupfer in lockerer, zur genauen g wenig geeigneter Form niedergeschlagen, oder sein Gewicht erscheint zu Da bei der Betätigung des Kupfercoulometers zumal bei größerer Strom-der Elektrolyt sich leicht entmischt, indem seine oberen Schichten sich nen, und dadurch hier die Gefahr lockerer Metallabscheidung steigt, tut gut, bei jeder auf längere Versuchsdauer berechneten Benutzung des rcoulometers für ein Rührwerk Vorsorge zu treffen. Bei normalem Ver-er Kupferabscheidung auf der Kathode erscheint das Metall als dichter, glatter, schön hellrosa gefärbter Niederschlag, den man nach Schluß des hes nur abzuspülen, und bei weniger feinen Versuchen mit einem Tuch, durch kurzes Einstellen in ein etwa 160° heißes Luftbad zu trocknen nt.

Eine besondere Form der Verwendung findet das Knallgascoulometer. Bei estimmt man zur Strommessung die Quantität des aus Natronlauge vom Strom kelte Wasserstoff-Sauerstoffgemenges. Man stellt den Apparat her, indem möglichst chloridfreie, etwa 15%ige Natronlauge in einen durch einen Gummi-n verschließbaren Glasbecher bringt und durch den Gummistopfen außer Gasableitungsrohr zwei Elektrodenbleche luftdicht hindurchführt. Diese en bei Stromstärken von 0,5 Ampere abwärts zweckmäßig aus 10 qcm

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 41, 302 (1902); s. daselbst auch die frühere Literatur.
[2]) F. OETTEL, Chem. Ztg. 17, 543 und 577 (1893); F. FOERSTER und O. SEIDEL, Zeitschr. a. Ch. 14, 106 (1897); F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 3, 479 und 493 (1897); RICHARDS, E. COLLINS und G. W. HEIMROD, Zeitschr. physik. Ch. 32, 321 (1900).

großen Platinblechen; bei größeren Stromstärken können nach OETTEL[1]) entspre dimensionierte Nickelbleche verwendet werden, welche man, zumal bei Ben größerer Stromstärken, zweckmäßig in Gestalt zweier konzentrischen Zylinder be

Würde man das Knallgascoulometer etwa gleich dem Kupfervoltamete Messung der während eines elektrolytischen Versuchs verbrauchten Gesamt menge benutzen, so würde es keinen Vorteil bieten.[2]) Dagegen bietet das K gascoulometer die Möglichkeit, in dem Falle, daß bei einer Elektrolyse W stoff oder Sauerstoff entstehen, die in irgend einem Zeitpunkte herrsch Stromausbeute zu bestimmen. Man versieht dazu auch die Versuchszelle mit e die Elektroden tragenden dicht schließenden, von einem Gasableitungsrohr d setzten Gummistopfen. Will man in irgend einem Augenblick die in der Z herrschende Stromausbeute bestimmen, so fängt man jetzt die aus derselben die aus dem im gleichen Stromkreise befindlichen Knallgascoulometer e weichenden Gase gleichzeitig und gleich lange in zwei unter Wasser tauche oben mit Hahn verschlossenen Gassammelrohren auf, führt dann, nach gl zeitigem Abbruch des Gasaufsammelns beide Gasmengen nacheinander in Hempelsche Bürette über, bestimmt ihr Volumen und ermittelt im Zelle durch Analyse den Sauerstoff, während der Rest die Wasserstoffmenge an Der Vergleich der Wasserstoff- und Sauerstoffmengen mit den gleichzeitig v Knallgascoulometer gelieferten gibt die Stromausbeute.

Handelt es sich z. B. um die Herstellung eines Oxydationsproduktes, wel an der Kathode von dem dort sich entwickelnden Wasserstoff auch reduziert we kann, und seien auf 60,0 ccm Coulometerknallgas in einem bestimmten Stadium Elektrolyse 42,5 ccm Zellengas mit 5,7 ccm Sauerstoff gesammelt worden, so erg sich hieraus die Stromausbeute durch folgende Überlegung: Im Zellengase befinde sich 42,5 — 5,7 = 36,8 ccm Wasserstoff, also um 3,2 ccm weniger als im Coulo meterknallgase, welches hier aus 40 ccm Wasserstoff und 20 ccm Sauerstoff besta Es sind also in der Zelle 8 % des der Strommenge entsprechenden Wasserstoff nicht entwickelt, also auch 8 % des Stromes in der Zelle anders, d. h. zu irge welchem Reduktionsvorgange verbraucht worden, welcher anodisch entstande Oxydationsprodukte wieder beseitigt hat. An der Anode hätte, wenn hier aller Sau stoff, also auch alle Stromarbeit zu einer Oxydation verbraucht worden wäre, gar ke Sauerstoff auftreten dürfen; tatsächlich wurden aber in der Zelle 5,7 ccm Sauerst d. h. 28,5 % des im Coulometerknallgase vorhandenen, entwickelt, es gingen also i der Zelle an der Anode durch Sauerstoffentwicklung 28,5 % des Stromes für de Oxydationsvorgang verloren. Da außerdem die Reduktion an der Kathode 8 % d anodischen Arbeit wieder rückgängig machten, betrug der ganze Stromverlust b der elektrolytischen Oxydation 36,5 %, und nur 63,5 % des Stromes trugen im unte suchten Falle zur Vermehrung der Menge des gewünschten Oxydationsproduktes b

Dieses außerordentlich bequeme und vielseitiger Anwendung fähige Ve fahren wurde zuerst auf Veranlassung von W. HEMPEL von J. FOGH bei Unte suchung der Alkalichloridelektrolyse 1889 angewandt und später von OETTI weiter durchgebildet.[1])

5. Verteilung der Stromarbeit auf mehrere Bäder.

Kennt man für einen elektrolytischen Prozeß die Stromausbeute, mit welch er unter gegebenen Umständen durchgeführt werden kann, so ergibt sich oh

[1]) Zeitschr. Elektroch. 1, 355 (1894).

[2]) Dagegen ist es mit Vorteil durch einen einfachen Kunstgriff, welcher nach OSTWA eine Gasentwicklungsgeschwindigkeit an einem Manometer ablesen läßt, als „Amper manometer" von G. BREDIG und O. HAHN zu einem einfachen und leicht herstellba Amperemeter mit auswechselbaren Meßbereichen umgestaltet worden. Vgl. Zeitschr. Elektro 7, 259 (1900).

eres die Stromstärke, welche anzuwenden wäre, um bei technischem Betriebe Prozesses eine gewünschte Tagesproduktion zu erzielen. Da diese aber destens nach Hunderten von Kilogrammen meist zählen wird, so würden sich, nach der Übersicht auf S. 39 24 Amperestunden nur bei den schwersten Stoffen n 100 g, meist aber viel weniger liefern, stets Stromstärken von mindestens igen Tausenden Ampere ergeben. Andererseits aber erfordern die gewöhnlich hnisch ausgeführten Elektrolysen selten eine Spannung über 5 Volt, häufig te geringere. Unter solchen Verhältnissen wäre aber die Stromerzeugung und rtleitung schon eine wenig bequeme und recht teure. Man hilft sich, wie schon on (S. 33) gesagt, dadurch, daß man die Elektrolyse nicht in einem einzigen de (wie die Technik die Zersetzungszelle nennt), sondern gleichzeitig in einer ssen Anzahl von Bädern vor sich gehen läßt und diese hintereinander schaltet.

Seien n Bäder vorhanden, so wird in jedem von ihnen nur $1/n$ der gewünschten gesproduktion zu entstehen brauchen, und infolge ihrer Schaltung wird der von nem zum anderen Bade fließende Strom nur die $1/n$ der gesamten Tagesproduktion tsprechende Stärke zu besitzen haben. Jedes der Bäder aber verlangt die siche Spannung, deren Gesamtbetrag jetzt also das n-fache der von einem de verbrauchten ist. Die aufzuwendende elektrische Energie ist also, wie es ch selbstverständlich ist, nicht geändert worden, wenn man sie eine bestimmte istung statt in einem einzigen Bade in einer Anzahl hintereinander geschalteter der vollbringen läßt, aber die dadurch veranlaßte Erhöhung der Spannung und e ihr entsprechende Verminderung der Stromstärke hat für die Erzeugung und rtleitung des Stromes sehr viel günstigere Verhältnisse geschaffen.

6. Kapazität galvanischer Elemente.

Ebenso wie für den Umsatz von elektrischer in chemische Energie gilt das aday sche Gesetz auch für die umgekehrte Umwandlung, welche, wie wir ter noch eingehend erörtern werden, die Ursache der Stromerzeugung in galischen Elementen ist. Die Strommenge, welche ein Element zu liefern verg, ist also bedingt durch die Menge der zu dem stromliefernden chemischen rgange befähigten, im Element vorhandenen Stoffe; auf je 1 Grammäquivalent r am positiven und am negativen Pol sich betätigenden aktiven Masse fert das Element 96540 Coulombs; die gesamte Strommenge, welche ein Element geben kann, nennt man seine Kapazität.

Sei C die Kapazität eines galvanischen Elementes und E seine EMK, so rmag es an elektrischer Energie den Betrag $E \cdot C$ zu liefern. Sind n solcher emente vorhanden, so steht der Energiebetrag $n \cdot E \cdot C$ zur Verfügung. Diesen trag können wir je nach Bedarf auf zwei Weisen nutzbar machen, welche durch e Schreibweise $(n\,E)\,C$ bzw. $E\,(n\,C)$ anzudeuten sind. Den ersteren Fall kann an, wie früher schon angegeben ist, durch Hintereinanderschaltung aller n Eleente verwirklichen, wodurch ja eine Steigerung der EMK des Stromkreises auf den -fachen Betrag herbeigeführt wird, während, wie man sieht, die Kapazität, welche r Verwendung gelangt, nur die eines einzigen Elementes ist. Der zweite Fall ird erreicht durch Nebeneinanderschalten aller Elemente, wodurch ja die EMK es Stromkreises gegenüber der Anwendung eines Elementes keine Änderung erhrt, dagegen besteht, wie wir nun sehen, der Erfolg der Parallelschaltung darin, aß die n-fache Kapazität eines Elementes zur Verfügung steht, also etwa eine ewünschte Stromstärke n mal so lange Zeit entnommen werden kann als aus nem Elemente.

Die beiden genannten Fälle sind offenbar nur zwei Grenzfälle: allgemein ßt sich der Betrag $n\,E\,C$ in $(n_1\,E) \cdot (n_2\,C)$ zerlegen, wo $n_1 \cdot n_2 = n$ ist, d. h. man nn von n Elementen n_1 hintereinander und von diesen Reihen dann n_2 neben-

einander schalten. Unter Berücksichtigung der Wirkungen von Hinter- und Nebeneinanderschaltung kann also mit *n* Elementen sehr verschiedenen Bedürfnissen an Spannung und Kapazität genügt werden.

Die Stromstärke, welche ein galvanisches Element zu liefern vermag, ist gegeben durch die in der Zeiteinheit reagierende Menge der stromliefernden Substanzen. Da nun die bei einem chemischen Vorgange in der Zeiteinheit umgesetzte Substanzmenge seine Geschwindigkeit bestimmt, und diese wichtige Größe sehr verschieden sein kann, je nach der Natur der reagierenden Stoffe und je nach den äußeren Umständen, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit der stromliefernden Vorgänge je nach der Natur der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe wechseln können. Ein galvanisches Element wird aber nur dann beliebig hohe Stromstärken liefern, wenn die Geschwindigkeit der in ihm sich abspielenden elektrochemischen Vorgänge eine außerordentlich große ist. Erfährt diese aber durch die Natur jener Vorgänge eine Beschränkung, so ist auch die aus dem Element auf längere Zeit zu gewinnende Stromstärke eine begrenzte. Für die Beurteilung elektrochemischer Vorgänge wird also ebenso wie für andere chemische Vorgänge die Berücksichtigung ihrer Geschwindigkeit von Bedeutung sein; es wird später mehr hiervon die Rede sein.

Kapitel 3.

oretische Folgerungen aus dem Faradayschen Gesetz. Die elektrolytische Dissoziationstheorie.

ber die Ionen und das Vorhandensein freier Ionen in Elektrolyten.

Das Faradaysche Gesetz lehrt, daß der elektrische Strom von den Elektroden ıen Leiter zweiter Klasse nur unter gleichzeitigen substanziellen Änderungen n Elektroden, und nur infolge dieser Änderungen, eintreten kann.

Andererseits aber weiß man auch, daß der Strom von den Elektroden aus ganzen Elektrolyten durchfließt. Denn, wie schon DAVY fand, wirkt ein rter, zwischen die Elektroden in eine Strombahn eintauchender metallischer r an seiner der Kathode zugewandten Seite wie eine Anode und an der gengesetzten wie eine Kathode, er muß also auch seinerseits vom Strome ffen sein, und dies zeigt, daß der Strom nicht etwa an den Elektroden rrt. sondern auch in der Lösung dahinfließt. Einen in der beschriebenen e in einem Elektrolyten angeordneten metallischen Leiter nennt man einen telleiter: es wird später mehrfach gezeigt werden, daß und welche prake Anwendung die Anordnung von Mittelleitern finden kann.

Wenn nun der Übergang des Stromes aus den Elektroden in den Elektro- ı nur infolge der Abscheidung von Materie aus dem Elektrolyten erfolgt, so , da diese durch Zufuhr aus den den Elektroden ferner liegenden Teilen Lösung ergänzt werden muß, der Stromdurchgang durch den Elektrolyten infolge der Bewegung materieller, der Lösung entstammender Teilchen vor gehen. Diesen Vorgang kann man sich dadurch ermöglicht denken, daß e Teilchen elektrische Ladungen durch die Lösung befördern können. ADAY hat hierzu befähigte Teilchen Ionen genannt (von ἰών = wandernd).

Den beiden entgegengesetzten Elektrizitätsarten entsprechend muß man die stenz auch zweier entgegengesetzt gearteten Ionenarten annehmen: diejenigen, lche negative Ladungen transportieren, also in der Richtung des negativen omes von der Kathode zur Anode sich unter einem elektrischen Spannungsälle bewegen, nennt man die Anionen, und die zum Transport positiver dungen befähigten Ionen die Kationen, welche also von der Anode zur thode, der Richtung des positiven Stromes folgend, zu wandern vermögen.

Die Ionen, welche sich auf eine Elektrode zu bewegen, werden offenbar mit n an dieser Elektrode vom Strome abgeschiedenen Produkten in Zusammenng stehen: zwar brauchen sie mit ihnen keineswegs identisch zu sein, wohl er werden sie ihrer allgemeinen chemischen Natur nach mit ihnen übereinmmen. Da nun die an den Elektroden primär auftretenden Produkte chemisch nfacher sind als die dem Strom unterworfenen Molekeln, so werden wir in en Ionen offenbar einfachere Spaltstücke der gelösten Molekeln zu erblicken aben. Kationen werden dann Wasserstoff, Metalle oder solche Radikale bilden,

besitzt eine Gasmasse, das ihr angewiesene Volumen zu vergrößern. Sie dies Bestreben, indem sie auf die Wände des einschließenden Gefäßes einer den Gasdruck, ausübt. Analog vermögen auch in einem Lösungsmittel Stoffe einen Druck auszuüben, diesen Druck nennt man den osmot Druck. Er vermag sich im allgemeinen gegenüber der in der Oberflä Lösungsmittels herrschenden, die Lösung zusammenhaltenden Oberflächens nicht geltend zu machen, betätigt sich aber, sobald man eine Lösung mi reinen Lösungsmittel überschichtet, durch die Diffusionsvorgänge, ind gelöste Substanz, der Schwere entgegen, in das Lösungsmittel eindringt un nicht eher aufhört, als bis in der nunmehr ihrem Volumen nach ver Lösung überall die Konzentration des gelösten Stoffes die gleiche gewor Es ist das im wesentlichen ganz derselbe Vorgang, als wenn man ein i Behälter eingeschlossenes Gas mit einem luftleeren Raum in Verbindung s strömt dann Gas aus jenem in diesen so lange aus, bis im ganzen Raume d konzentration, der Gasdruck, gleich geworden ist. Während dies aber sehr vor sich geht, erfordert die Diffusion gelöster Stoffe wegen der deren Be entgegenstehenden außerordentlich großen Reibungswiderstände sehr lan

Der Messung unterzogen werden kann der osmotische Druck einer dank der Tatsache, daß es gewisse Membranen gibt, welche in wässeriger so gut wie ausschließlich dem Lösungsmittel, nicht aber den darin gelösten den Durchtritt gestatten. Solche „halbdurchlässige" Membranen sind be pflanzliche und tierische Häute (Schweinsblase), vo aber besitzt eine in poröser Tonschicht erzeugte H Ferrocyankupfer die genannten Eigenschaften. Brin eine Lösung in ein mit solcher Membran versehenes z. B. in einen mit Ferrocyankupfer in seinen Por gefüllten Tonzylinder (Fig. 35), schließt diesen d durch ein Quecksilbermanometer, und taucht dies in ein mit Wasser gefülltes Gefäß, so kann unt Einflusse des osmotischen Druckes der gelösten S Lösungsmittel von außen in die Zelle dringen, das V der Lösung vergrößern und dadurch das Quecksil Manometer so lange heben, bis dessen hydrostatische dem osmotischen Druck gleich geworden ist.

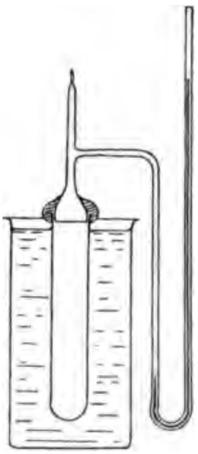


Fig. 35.

Für wässerige Rohrzuckerlösungen stellte van't nach Messungen des Botanikers Pfeffer fest, daß osmotischer Druck derselbe ist, wie der Gasdruck sei welchen die gleiche Rohrzuckermenge ausüben würde, sie bei der Untersuchungstemperatur in dem von der eingenommenen Raume unzersetzt vergast werden. nun kein Zufall, sondern es zeigt sich, daß bei veränderter Tempera wechselndem Volumen der osmotische Druck sich ganz so ändert, wie Gasdruck unter den gleichen Änderungen der äußeren Bedingungen tun Es folgt daraus, daß der osmotische Druck der Lösungen den gleichen (gehorcht wie der Gasdruck.

Dessen Beziehungen zum Volumen des Gases und der Temperatur man aus durch die Gleichung:

$$PV = RT,$$

in welcher P den Gasdruck, V das Volumen, T die absolute Tempera R eine Konstante, die Gaskonstante, bedeutet. Bedeutet V den We

[1]) J. H. van't Hoff. Die Gesetze des chem. Gleichgewichtes für den verdünn förmigen oder gelösten Zustand (1885). Ostwalds Klassiker d. exakt. Wissensch. Einen Auszug hieraus findet man Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 480 (1887).

Verfügung stellen. Darüber aber, wie die Ionen in der Lösung entstehen, das Faradaysche Gesetz nichts aus.

Es könnte nun möglich erscheinen, daß, etwa beim Stromeintritt, der zweite tor der elektrischen Energie, die Spannung, von welchem das Faradaysche nicht handelt, die zur Zersetzung der gelösten Stoffe in die Ionen etwa erliche Zugkraft lieferte. Dann müßte für jede Verbindung der Stromdurch- an das Vorhandensein eines Mindestspannungsunterschiedes zwischen den troden gebunden sein, welcher von der chemischen Festigkeit der in der befindlichen Salze abhinge. In sehr vielen Fällen, z. B. bei Schwefel- oder Natronlauge zwischen Platinelektroden, hat man, wie später noch genau legen sein wird, allerdings gefunden, daß der Beginn einer Elektrolyse durch Vorhandensein solcher Minimalspannung bedingt ist; erst oberhalb derselben sich eine von Null sehr verschiedene Stromstärke. Oft aber, und zwar, eine Lösung eines Metallsalzes mit einer Anode und einer Kathode aus diesem Metalle elektrolysiert wird, findet schon bei kleinstem Spannungs- schiede zwischen den Elektroden recht merklicher Stromdurchgang statt, und Stromstärke konvergiert dem Ohmschen Gesetze gemäß zugleich mit der nung nach dem Werte Null. In solchem Falle steht also für die Zersetzung gelösten Salze in ihre Ionen keine Energie zur Verfügung, und da der Strom- gang in diesen Fällen keinen wesentlichen Unterschied gegenüber demjenigen den erstgenannten Fällen zeigt, so folgt ganz allgemein, daß überhaupt kein il der Energie des Stromes zur Erzeugung der Ionen verbraucht d; die oft zur Elektrolyse erforderliche Minimalspannung muß andere Leistungen gen, als die Salze zuerst in die Ionen zu zersetzen, und vollbringt sie tatsächlich, wie wir später noch sehen werden.

Wenn nun der Strom die Ionen nicht erzeugt, so muß er sie im Elektrolyten vorfinden, wo er sie nach dem Faradayschen Gesetz für seinen Durchtritt t; es müssen also in den Leitern zweiter Klasse freie Ionen eits vorhanden sein.

Diese in ihrem Kerne schon 1880 von HELMHOLTZ[1]) ausgesprochene Auffassung aller Bestimmtheit hervorgehoben und zu einer fruchtbaren, quantitativen Theorie staltet zu haben, ist das Verdienst von SVANTE ARRHENIUS[2]). Die große ung und Tragweite dieses Gedankens ist insbesondere von W. OSTWALD[2]) l erkannt, durch zahlreiche Untersuchungen belegt und in weittragender in ihren Folgerungen bestätigt worden.

Im Sinne obiger Ausführungen erscheint der schon von CLAUSIUS wie von angedeutete Gedanke der Existenz freier Ionen als eine unabweisbare ung aus dem Faradayschen Gesetz. Tatsächlich ist er aber vor allem andere große Erscheinungsreihen bei ARRHENIUS gereift. Diese lagen ins- dere auf dem Gebiete der chemischen Verwandtschaftslehre und namentlich Theorie der Lösungen, welche von VAN'T HOFF aufgestellt war, und führten s und OSTWALD zur Aufstellung der die Lösungstheorie erfolgreich aus- den Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

2. Grundzüge der Theorie der Lösungen.[3])

Ein gelöster Stoff besitzt, VAN'T HOFFS Überlegungen zufolge, das Streben, sich dünnen, also das Volumen, das er in der Lösung einnimmt, zu vergrößern, selbst in immer stärker verdünnter Lösung aufzutreten. Das ganz analoge Streben

[1] Wied. Ann. 11, 737 (1880).

[2] Zeitschr. phys. Ch. von 1887 an.

[3] Näheres s. VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoretische u. physikalische Chemie, Bd. II, OSTWALD, Allgemeine Chemie, 2. Aufl., I, 606—825; Grundriß d. allgem. Ch., 3. Aufl., —213; NERNST, Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 131—171. S. ARRHENIUS, Lehrbuch trochemie 1901. R. ABEGG, Theorie der elektrolyt. Dissoziation. Sammlung Ahrens 1903.

Diese Gesetze, deren genaue Ableitung und vielseitige Bedeutung näher zu besprechen, zu weit aus dem Rahmen dieser Darlegungen herausführen würde, waren schon zum Teil empirisch festgestellt, insbesondere durch die Untersuchungen von Raoult, als die Lösungstheorie ihre Begründung erbrachte. Die hohe theoretische Bedeutung dieser Gesetze liegt darin, daß sie gestatten, mittelbar die Lösungstheorie, aus der sie abgeleitet sind, experimentell zu prüfen, da die der direkten Messung osmotischer Drucke meist entgegenstehenden experimentellen Schwierigkeiten eine unmittelbare Prüfung der Theorie verhindern. In der Tat hat sie auf dieser Grundlage in äußerst zahlreichen Fällen beste Bestätigung gefunden.

Betrachten wir nun das Gesetz der Gefrierpunkterniedrigung etwas näher und bezeichnen wir mit ϑ_0 den Gefrierpunkt des Lösungsmittels, mit ϑ den der Lösung, welche in 100 g des Lösungsmittels n Mol gelöster Substanz enthalten soll, so gilt

$$\vartheta_0 - \vartheta = kn.$$

Hierin ist k eine von der Natur des Lösungsmittels abhängige Konstante. Ihre Bedeutung ergibt sich, wenn $n = 1$ wird; d. h. k ist die von 1 Mol irgend einer in 100 g des Lösungsmittels gelösten Substanz bewirkte Erniedrigung des Gefrierpunktes. Man nennt diese Konstante k daher auch die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung“. Berechnet man aus der in 100 g Lösungsmittel gelösten Substanzmenge G und dem aus der Molekularformel erhaltenen Molekulargewicht M nach $n = \frac{G}{M}$ die vorhandene Mol-Zahl und bestimmt den Gefrierpunkt von Lösung und Lösungsmittel, so muß man für die verschiedensten gelösten Stoffe bei dem gleichen Lösungsmittel für k denselben Wert erhalten. Andererseits steht, wie van't Hoff (a. a. O.) nachwies, k in engster Beziehung zur absoluten Gefriertemperatur $T = 273 + \vartheta_0$ und der Schmelzwärme w von 1 g des Lösungsmittels in cal: es gilt

$$k = \frac{RT^2}{100 \cdot w}.$$

Setzt man hierin $R = 1{,}99$ cal oder rund $= 2$ cal, so wird

$$k = \frac{0{,}02\ T^2}{w}.$$

So also kann k auf verschiedenen Wegen bestimmt werden; für Wasser z. B. hat sich k nach den beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen zu 18,4 ergeben, während sich der Wert 18,5 aus der Schmelzwärme 80,3 cal berechnet.

Die Konstanz von k und die Übereinstimmung der auf beiden Wegen ermittelten Werte von k gilt nun aber für Wasser nur, solange organische Verbindungen, wie Rohrzucker, Alkohol, Harnstoff, die gelösten Stoffe sind. Treten an deren Stelle Salze, Säuren oder Basen, so findet man die von ihnen bewirkte Gefrierpunktserniedrigung des Wassers meist ganz erheblich größer, als sie nach dem Betrage von k und nach der einfachsten Molekularformel des gelösten Stoffes in der Lösung gemäß der vorhandenen Mol-Zahl zu erwarten wäre. Auch übersteigt die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung die erwartete um so mehr, je geringer die Konzentration der untersuchten Lösung ist.

Da k sich sonst als von der Natur der gelösten Stoffe unabhängige Konstante erwiesen hat, liegt auch hier kein Grund vor, eine Ändemng ihres Werte für das Lösungsmittel anzunehmen. Dann folgt, daß hier bei diesen anomal sich verhaltenden Stoffen die Zahl der vorhandenen Molekeln größer sein muß, als man aus dem einfachsten Molekulargewicht des gelösten Salzes berechnet, und daß sie mit der Verdünnung der Lösung ansteigt. Ist die Mol-Zahl, welche sich aus dem einfachsten Molekulargewicht der gelösten Substanz ergibt, wieder gleich n, so gilt also jetzt

$$\vartheta_0 - \vartheta = kin,$$

der Faktor $i > 1$ ist und diejenige Mol-Zahl bedeutet, welche wir je statt es der einfachsten Molekularformel entsprechenden Mols in der Lösung als vorden annehmen müssen.

Zur Erläuterung hierfür können folgende, von ABEGG[1]) mit großer Sorgfalt rchgeführte Beobachtungsreihen an Rohrzucker einerseits, Chlorkalium andererits dienen. Das Molekulargewicht des ersteren ergibt sich aus der Formel $H_{22}O_{11}$ zu 342, dasjenige des Chlorkaliums kann nicht kleiner als der Formel Cl entsprechend, also = 74,5, sein. Mit Hilfe dieser Zahlen sind nun aus den östen Substanzmengen die in 100 g Wasser vorhandenen Mol-Zahlen berechnet, dererseits sind die aus den beobachteten Gefrierpunkten unter Zugrundelegung s Wertes $k = 18,3$ gefundenen Mol-Zahlen, und daraus bei Chlorkalium das rhältnis beider, also der Faktor i, angegeben.

Rohrzucker			Chlorkalium			
n ber.	$\vartheta_0^0 - \vartheta$	n gef.	n ber.	$\vartheta_0^0 - \vartheta$	n gef.	$\frac{n \text{ gef.}}{n \text{ ber.}} = i$
0,00422	0,0771°	0,00422	0,01165	0,4007°	0,02196	1,880
0,00341	0,0623°	0,00341	0,00583	0,2013°	0,01099	1,885
0,00300	0,0553°	0,00301	0,00286	0,1002°	0,00549	1,920
0,00258	0,0481°	0,00263	0,00145	0,0509°	0,00286	1,973
0,00174	0,0321°	0,00175	0,00118	0,0431°	0,00234	1,99
0,000877	0,0161°	0,00088	0,00049	0,0180°	0,00098	2,0

Während beim Rohrzucker die aus dem Molekulargewicht berechneten und die aus der Gefrierpunktserniedrigung gefundenen Mol-Zahlen n nur innerhalb der Fehlergrenzen voneinander abweichen, steigen bei Chlorkalium die letzteren auf das doppelte der ersteren an.

Muß man nun in einer wässerigen Chlorkaliumlösung nach deren Gefrierpunkten i mal soviel Mol annehmen, als nach dem Molekulargewicht zu erwarten ist, so muß die Gasgleichung für diese Lösung die Form $P \cdot \frac{V}{i} = RT$ annehmen, wenn mit V wieder das von einem Mol eingenommene Volumen bezeichnet wird. Gilt nun für eine Lösung die Gleichung $PV = iRT$ so folgt, daß auch ihr osmotischer Druck, ihre Dampfdruckerniedrigung, ihre Siedepunktserhöhung stets i mal so groß gefunden werden, als man nach dem Molekulargewicht der gelösten Substanz, wie es sich aus der Summe der in der Molekel vereinigten Atomgewichte ergibt, erwarten sollte. Dies ist nun vom Versuch bei den wässerigen Lösungen von Salzen, Basen und Säuren durchaus bestätigt worden.

3. Grundzüge der elektrolytischen Dissoziationstheorie.[2])

Der Fall, daß eine gegebene Stoffmenge eine größere Molekelzahl liefert, als nach ihrem Molekulargewicht erwartet werden sollte, war mehrfach auch im

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 20, 207; Wiedem. Ann. 64, 486, wo auch ausführliches Literaturverzeichnis.

[2]) Näheres s. OSTWALD, Allgemeine Chemie, 2. Aufl. II, 1, S. 772—807; Grundriß der allgemeinen Chemie, 3. Aufl. 214—218; ARRHENIUS, Lehrbuch der Elektrochemie, deutsch von G. EULER; VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie II, 54—62, NERNST, Theoretische Chemie, 4. Aufl., 351—380, Ferner ABEGG, Theorie d. elektrolytischen Dissoziation, AHRENS Sammlung chemischer Vorträge, Bd. 8; ROLOFF, Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Berlin bei JULIUS SPRINGER, 1902.

Dampfzustande hervorgetreten. Stoffe wie Salmiak, Phosphorpentachlorid, Schwef- säure, karbaminsaures Ammonium zeigen bekanntlich viel kleinere Gasdichten, man nach ihrer einfachsten Molekularformel erwarten sollte. Diese „anomal Dampfdichten ergeben sich daraus, daß im Dampfzustande je eine Molekel genannten Stoffe in mehrere einfachere Molekeln zerfallen kann, z. B.:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_2O$$

$$NH_2 \cdot CO(ONH_4) \rightleftarrows CO_2 + 2\,NH_3 .$$

Verläßt die Substanz den Dampfzustand, so treten ihre Zerfallprodukte wied zu der nicht zersetzten, größeren Molekel zusammen. Einen solchen, umkehrb sich abspielenden chemischen Zersetzungsvorgang nennt man eine Dissoziatio sie ist dadurch gekennzeichnet, daß bei ihr eine mehr oder weniger große Za der unveränderten Molekeln mit ihren Zerfallsprodukten im chemischen Gleich gewicht steht.

Es liegt nun sehr nahe, auch für das in wässeriger Lösung sich ergebende Au treten einer Molekelzahl, welche größer ist als die nach dem einfachsten Molekula gewicht zu erwartende, anzunehmen, daß jede Molekel in i Teilmolekeln zerfallen

Für die Erkenntnis der Art dieser Teilmolekeln waren folgende Tatsach bestimmend:

1. Der Faktor i nimmt stets nur für solche Lösungen einen von 1 wesen lich verschiedenen Wert an, welche den elektrischen Strom erheblich zu leite vermögen. Dies gilt ganz allgemein, und zwar auch insofern, als Lösungen vo Säuren, Basen und Salzen, welche wie die in Äther, Benzol, Chloroform gelösten usw den Strom nicht nennenswert leiten, auch hinsichtlich der Lösungsgesetze sich in diesen Lösungsmitteln ganz normal, also wie wässerige Rohrzuckerlösungen verhalten.

2. Der Faktor i ist von der Lösungskonzentration abhängig und steigt mi zunehmender Verdünnung der Lösung, jedoch, wie auch obige Zahlen für wässerig Chlorkaliumlösungen zeigen, immer langsamer, und nähert sich in sehr hoher Ver dünnung einfachen ganzen Zahlen. Diese häufig, aber nicht immer, bei Versuche erreichbaren Grenzwerte von i sind stets gleich der maximalen Anzahl der Ione welche der betreffende Stoff überhaupt liefern kann. So konvergiert mit steigen der Verdünnung der Faktor i für Salze vom Typus MX z. B. KCl, $MgSO_4$ gegen 2, vom Typus MX_2 bzw. M_2X z. B. $CaCl_2$, K_2SO_4 gegen 3, vom Typus M_4X z. B. K_4FeCy_6 gegen 5 usf.

Hieraus schloß ARRHENIUS (1887), daß die Stoffe, welche in Lösungen den elektrischen Strom zu leiten vermögen, in diesen Lösungen meh oder weniger weit in ihre Ionen dissoziiert sind. Jedes dieser Ione spielt in der Lösung dieselbe Rolle wie eine einzelne Molekel.

Das Vorhandensein so entstandener freier Ionen ist es also, welches di Eigenschaft der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyte bedingt, und welche andererseits die auf Elektrolyte beschränkten Abweichungen von den sonst fü Lösungen geltenden Gesetzen einfach zu deuten erlaubt.

Als Ionen können, wie wir sahen, sowohl Elementaratome wie zusammen gesetzte Radikale auftreten. Die Ionen aber sind mit den Atomen der freie Elemente nicht etwa identisch, sondern nur mit ihnen isomer, durch ihren Energi inhalt von jenen erheblich verschieden.

Es haben sehr zahlreiche Gründe zu der zuerst 1881 von v. HELMHOLTZ entwickelten Vorstellung geführt[2]), daß die Elektrizität, welche ebenso unzerstörba ist wie die Materie, als eine Grundsubstanz angesehen werden darf, welche zw

[1]) FARADAY Lecture, Ges. Abhdlg. Bd. III, S. 97.

[2]) Vergleiche auch W. NERNST, Theoret. Ch. 4. Aufl. S. 389 ff.

los ist, aber ähnlich wie ein mit Masse behaftetes chemisches Element eine stische Struktur habe. Die den chemischen Atomen entsprechenden Struktur-ente der Elektrizität nennt man Elektronen. Es werden dann, wie wir Elektrizitätsarten haben, auch zwei Arten von Elektronen, positive und nega-Elektronen, anzunehmen sein; man bezeichnet sie mit ⊕ und ⊖. Während die letzteren, von Materie losgelöst, in den Kathodenstrahlen oder der β-hlung des Radiums frei vorhanden annehmen dürfen, scheinen positive Elek-en so fest an Materie gebunden, daß sie in freiem Zustande bisher nicht be-chtet wurden. Das Verschwinden der Elektrizität als solcher, die gegenseitige tralisation positiver und negativer Elektrizität besteht dann darin, daß 1 ⊕ 1 ⊖ zu einer elektrischen indifferenten Molekel, dem Neutron ⊕⊖, zu-mentreten.

Ebenso wie nun verschiedene Elemente sich gemäß den Gesetzen der ein-ien und multiplen Proportionen nach Atomen zu Molekeln von Verbindungen inigen, so können auch Atome bzw. Atomgruppen und Elektronen sich mit-nder verbinden. Die hierbei entstehenden Verbindungen sind die Ionen, he also als Molekeln, bestehend aus Atomen und Elektronen, aufzufassen sind. lann besagt das Faradaysche Gesetz nichts anderes, als daß auch bei der ung derartiger Verbindungen die Gesetze der einfachen und multiplen Pro-ionen gültig bleiben, und die Elektronen einwertigen Atomen äquivalent sind. kann also die Entstehung der Ionen aus Atomen durch chemische Gleichungen gedrückt werden, z. B.:

$$K + \oplus \rightarrow K^{\cdot}; \qquad Ni + 2\oplus \rightarrow Ni^{\cdot\cdot}$$
$$Cl + \ominus \rightarrow Cl'; \qquad SO_4 + 2\ominus \rightarrow SO_4''.$$

Bezeichnen hierbei die chemischen Symbole Grammatome bzw. Gramm-ikale, so bedeuten ⊕ bzw. ⊖ 96540 Coulombs positiver bzw. negativer Elek-ität.

In einem Ion besteht zwischen Atom und Elektron eine chemische An-hung, welche überwunden werden muß, wenn durch Entziehung des Elektron aus n Ion das Atom wieder zurückgebildet werden soll. Will man z. B. aus einer kelsalzlösung, in welcher ja $Ni^{\cdot\cdot}$ vorhanden ist, Nickelmetall, also Ni, ab-eiden, so sind dazu 2 ⊖ zur Neutralisation der 2 ⊕ eines $Ni^{\cdot\cdot}$ zuzuführen, und r unter einer Spannung, welche die Anziehung von Ni und 2 ⊕ zu über-den vermag. Die hierfür aufzuwendende Energie entspricht dem Unter-iede im Energieinhalt von Ni und $Ni^{\cdot\cdot}$. Ebenso mißt z. B. die Spannung, lche 1 ⊕ besitzen muß, um 1 Cl' in Cl überzuführen, den in Elektrizität i verwandelbaren Energieunterschied von Chloratom und Chlorion.

Wenn nun, wie wir oben sahen, zufolge dem Faradayschen Gesetz der Strom-chtritt durch Elektrolyte so erfolgt, daß positive Ionen nach der Kathode, nega-e nach der Anode transportiert werden, so erfolgt ein Übertritt des Stromes i dem Elektrolyten auf die Elektrode dadurch, daß an dieser vorhandene bzw. ihr anlangende Ionen ihre Ladungen auf die Elektrode abgeben, also den enzustand mit dem Elementarzustand vertauschen. Damit diese chemische wandlung geschehen kann, muß zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten e Spannung bestehen, welche diesen Übertritt erlaubt und dem oben gekenn-chneten Energieunterschied zwischen dem zu entladenden Ion und dem zu-örigen, entladenen Atom mindestens entspricht.

Der Vorgang der Bildung von Ionen bei der freiwilligen Auflösung elek-sch neutraler Salze besteht nach diesen Vorstellungen darin, daß bei der lösung, also vor allem in Wasser, die Salzmolekel mit dem überall vorhande-Neutron sich umsetzt, z. B.:

$$KCl + \oplus\ominus \rightarrow K^{\cdot} + Cl'.$$

Andererseits aber können positive und negative Ionen wieder miteinander r-gieren, indem ihre Elektronen sich gegenseitig binden und die Salzmolekel zur gebildet wird. Dadurch wird der Zerfall in die Ionen umkehrbar und ver nicht vollständig, sondern führt zu einem Gleichgewicht, z. B.:

$$KCl + \oplus\ominus \rightleftarrows K^{\cdot} + Cl'.$$

Hiermit wird die oben schon angezogene Analogie mit den Gasdissoziatio eine vollkommene, und man bezeichnet daher den Zerfall elektrisch neutr chemischer Molekeln in Ionen als elektrolytische Dissoziation.

Über die Gründe, welche für das Eintreten einer solchen bestimmend s bestehen bisher nur Mutmaßungen.[1]) Soviel aber dürfte sicher sein, daß elektrolytische Dissoziation auf einer chemischen Wechselwirkung zwischen Lösu mittel und gelöster Substanz beruht, also wohl nicht ganz so einfach verl als es nach obigen, nur dem Schema des Vorganges entsprechenden Gleichun erscheint. Sehr wahrscheinlich ist es, daß die Ionen gewisse Anzahlen von Mo keln des Lösungsmittels zu binden vermögen.[2])

Als Folge dieser Wechselwirkung zwischen gelösten Salzen und Lösun mittel könnte man es ansehen, daß je mehr das letztere überwiegt, also mit z nehmender Verdünnung, die elektrolytische Dissoziation fortschreiten muß. demselben Schlusse gelangt man exakter durch die Überlegung, daß die Gasdis ziation um so vollständiger wird, je geringer der Gasdruck ist, die elektrolytisc Dissoziation in Lösungen also mit abnehmendem osmotischen Druck, mit z nehmender Verdünnung, fortschreiten muß.

Bezeichnet man mit γ den Dissoziationgrad, d. h. den dissoziierten Ant der gelösten Masse, so ist von je 1 Mol derselben noch der Anteil $(1 - \gamma)$ u zersetzt vorhanden. Bilde jede dissoziierende Molekel z Ionen, so liefert d dissoziierte Anteil von 1 Mol γz Ionen, welche jedes sich wie eine Molekel v halten. Im ganzen sind also statt einer Molekel deren je $1 - \gamma + \gamma z$ vorhande diese Zahl bezeichneten wir oben mit i; es gilt also $i = 1 - \gamma + \gamma z$. Da, w wir auf Seite 51 sahen, i mit wachsender Verdünnung zunimmt, gilt Gleiches a von γ, was den eben vorgenommenen Überlegungen entspricht. Andererseits ist diese Rechnung, daß man mittels des z. B. aus Gefrierpunktsbestimmungen ermitt ten Wertes von i auch auf den Dissoziationsgrad einer Lösung schließen kan

4. Anwendungen der Lehre vom chemischen Gleichgewicht auf die elektrolytische Dissoziation.

Als umkehrbarer Vorgang gehorcht die elektrolytische Dissoziation den d chemische Gleichgewicht beherrschenden Gesetzen, also bei konstant gedacht Temperatur vor allem dem Massenwirkungsgesetz. Dies besagt, daß we für eine chemische Reaktion:

$$A + B \rightleftarrows A' + B'$$

oder allgemeiner:

$$n_1 A + n_2 B + n_3 C \ldots \rightleftarrows n_1' A' + n_2' B' + n_3' C' \ldots$$

chemisches Gleichgewicht besteht, wo A, B, $C \ldots$ und A', B', $C' \ldots$ die a Vorgange beteiligten Molekelarten, n_1, $n_2 \ldots$, n_1', $n_2' \ldots$ die von den einzeln

[1]) Vgl. W. Nernst, Zeitschr. phys. Ch. 13, 531 und Theoret. Ch. 4. Aufl., S. 373 u. 37 P. Walden, Zeitschr. f. phys. Ch. 43, 385 (1903); 46, 103 (1904); J. W. Brühl, ebenda 30, 1 (18

[2]) G. Ciamician, Zeitschr. phys. Ch. 6, 403 (1890); A. Werner, Zeitschr. anorg. C 3, 267 (1893); A. Hantzsch und A. Vagt, Zeitschr. phys. Ch. 38, 705 (1901); W. Ne Götting. Nachr. 1900, Heft 1; F. Kohlrausch, Ber. d. Berl. Akad. 1902, 579; W. B Zeitschr. phys. Ch. 40, 185 (1902); Ber. d. D. chem. Ges. 37, 3036 (1904); H. Jones u F. Getman, Zeitschr. phys. Ch. 46, 244 (1904); 49, 385 (1904) und Ber. d. D. chem. G 37, 1511 (1904); E. Baur, Ahrens, Sammlung chemischer Vorträge, Bd. 8.

zum Umsatz erforderlichen Anzahlen bedeuten, und man mit c_1, $c_2 \ldots$, . die Konzentrationen bezeichnet, in welchen A, $B \ldots$, A', $B' \ldots$ im wicht vorhanden sind, dann

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_1' \cdot c_2'} = K$$

emeiner:

$$\frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \ldots}{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \cdot c_3'^{n_3'} \ldots} = K$$

K eine bei gegebener Temperatur nur von der Natur des Vorganges ab- Konstante, die Gleichgewichtskonstante, bedeutet.

n den zahlreichen wichtigen Folgerungen, welche dieses Gesetz für die tische Dissoziation zu ziehen erlaubt, und von denen unten noch einige zu erörtern sein werden, sollen hier nur wenige, später öfters zu be- , angeführt werden; diese beziehen sich auf den Einfluß eines Elektro- einen zweiten, welcher ein Ion mit ihm gemeinsam hat.

men wir zunächst zwei Elektrolyte I und II, etwa zwei Säuren von lenen Dissoziationsgraden. Die Lösungen seien von ihrem Sättigungs- rheblich entfernt. Das gemeinsame Kation ist hier $H^{\cdot}$, während die X' und X_1' verschieden sind. Die in der Lösung entstehenden elek- n Gleichgewichte sind dann:

$$1.\ HX \rightleftarrows H^{\cdot} + X' \quad \text{und} \quad 2.\ HX_1 \rightleftarrows H^{\cdot} + X_1'.$$

Gesamtkonzentration von I sei c_1, die von II c_2; es sei zunächst jeder für sich betrachtet, und zwar von jeder Lösung das gleiche Volumen V. her der Dissoziationsgrad β_1 bzw. β_2, so ergibt das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{\beta_1^2 \cdot c_1}{1 - \beta_1} = K_1 \quad \text{und} \quad \frac{\beta_2^2 \cdot c_2}{1 - \beta_2} = K_2.$$

man nun in der gedachten Lösung von I so viel der Säure II auf, hier die Gesamtkonzentration der Säure II wieder c_2 ist, während das men der gemeinsamen Lösung nicht merklich von V verschieden sei, die Frage, ob und wie weit jetzt beide Säuren sich in ihrem Disso- e beeinflussen. Bezeichnen wir diesen in der gemeinsamen Lösung 1 und für II mit γ_2, so ist die Gesamtkonzentration der $H^{\cdot}$ in dieser $_1 + c_2 \gamma_2$, und diese ist für das elektrolytische Gleichgewicht jeder Säuren maßgebend. Dann ist nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K_1 = \frac{\gamma_1 (c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_2)}{1 - \gamma_1}$$

$$K_2 = \frac{\gamma_2 (c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_2)}{1 - \gamma_2}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\gamma_1 (1 - \gamma_2)}{\gamma_2 (1 - \gamma_1)}.$$

Säuren sehr wenig dissoziiert, so wird $1 - \gamma_2$ und $1 - \gamma_1$ je von 1 nieden sein, daß ihr Quotient nahezu $= 1$ ist: dann wird angenähert

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}; \quad \gamma_2 = \gamma_1 \frac{K_2}{K_1}.$$

$$\frac{\beta_1^2 c_1}{1 - \beta_1} = K_1 = \frac{\gamma_1 (c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_2)}{1 - \gamma_1}$$

ist, folgt, wenn wieder in erster Annäherung $1 - \beta_1 = 1 - \gamma_1 = 1$ gesetzt wird

$$\beta_1^2 c_1 = \gamma_1 \left(c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_1 \frac{K_2}{K_1}\right) = \gamma_1^2 \left(c_1 + c_2 \frac{K_2}{K_1}\right),$$

also das Verhältnis des ursprünglichen Dissoziationsgrades zu dem durch den Zusatz der Säure II veränderten:

$$\frac{\beta_1}{\gamma_1} = \sqrt{1 + \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{c_2}{c_1}},$$

d. h. der Dissoziationsgrad eines Elektrolyten wird durch einen zweiten mit einem gemeinsamen Ion ist um so stärker vermindert, je mehr die Dissoziationskonstante und die Konzentration des letzteren die entsprechenden Größen des ersten Elektrolyten überragen. Die Ableitung gilt streng nur für schwach dissoziierte Elektrolyte. Der Sinn des Einflusses eines Elektrolyten auf einen gleichionigen wird aber auch bei stark dissoziierten Elektrolyten der gleiche bleiben.

Es wird nun später gezeigt werden, daß Säuren und Basen sehr verschieden stark, häufig sehr wenig dissoziiert sind, während die Alkalisalze der Säuren oder die Chloride der Basen stets etwa gleich, und zwar stark dissoziiert sind. Wir werden also die Dissoziation einer schwachen Säure durch ihr Alkalisalz, die einer schwachen Basis durch ihr Chlorid erheblich vermindern können. Da nun das Wasserstoffion das gemeinsame Merkmal der Säuren, die Konzentration des $H^{\cdot}$ in einer gegebenen Säurelösung das Maß ihrer „Stärke“ ist, während die OH'-Konzentration in einer Basislösung deren Stärke als Basis mißt, so können durch die gedachten Zusätze ihrer Salze schwache Säuren bzw. Basen noch sehr viel weiter abgeschwächt werden. Eine starke, hoch dissoziierte Säure ist z. B. die Salzsäure, eine schwache die Essigsäure. Fügt man zu 1 Mol HCl in wässeriger Lösung 1 Mol $NaC_2H_3O_2$, so treffen hier im Wasser die Ionen $C_2H_3O_2'$ und $H^{\cdot}$ zusammen, aber in viel höherer Konzentration, als es die Dissoziationskonstante der Essigsäure erlaubt, es müssen also nach $H^{\cdot} + C_2H_3O_2' \rightarrow C_2H_4O_2$ Wasserstoffionen unter Bildung undissoziierter Essigsäure verschwinden, bis deren Dissoziationsgleichgewicht erreicht ist. Die dann noch übrig bleibende $H^{\cdot}$-Konzentration kann man durch Zufügen eines Überschusses von Natriumacetat immer noch weiter vermindern; man kann hier also durch ein Neutralsalz ähnliche Verminderung der $H^{\cdot}$-Konzentration bewirken, wie durch allmähliche Neutralisation mit einer Basis. Ähnlich kann man, da Ammoniak eine schwache Basis ist, durch Zusatz überschüssigen Chlorammoniums eine starke Basis abstumpfen.

Im Anschluß hieran sei der Einfluß eines gleichionigen Elektrolyten auf ein schwer lösliches Salz erörtert, also der Fall, wo die Lösung in bezug auf einen der beiden Elektrolyten gesättigt ist. Als Beispiel sei das so schwer lösliche Chlorsilber gewählt. Wird dieses mit reinem Wasser behandelt, so geht zwar sehr wenig, immerhin aber eine durch Schwefelnatrium noch nachweisbare Menge Chlorsilber in das Wasser über. Ist das Wasser mit Chlorsilber bei konstanter Temperatur gesättigt, so herrscht Gleichgewicht zwischen dem ungelöst gebliebenen festen und dem gelösten Chlorsilber. Dessen Konzentration ist jetzt eine ganz bestimmte, c_{AgCl}. Gelöstes Chlorsilber aber wird, zumal die Lösung hoch verdünnt ist, weitgehend elektrolytisch dissoziiert sein. Zu dem Gleichgewicht, welches zwischen dem festen und dem ihm entsprechenden gelösten, undissoziierten Salz besteht, gesellt sich also noch ein zweites Gleichgewicht, zwischen dem letzteren und seinen Ionen: $AgCl \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Cl'$. Sei die Konzentration der $Ag^{\cdot}$ mit $c_{Ag^{\cdot}}$, die der Cl' mit $c_{Cl'}$ bezeichnet, dann ist nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c_{Ag^{\cdot}} \times c_{Cl'}}{c_{AgCl}} = \text{Konst.}$$

hierin aber in mit Chlorsilber gesättigten Lösungen c_{AgCl} bei konstanter Temperatur auch konstant ist, so kann der Nenner des Bruches in die Konstante it einbezogen werden, und es ist $c_{Ag^{\cdot}} \times c_{Cl'} =$ Konst., d. h. das Produkt der Ionenkonzentrationen eines schwer löslichen Salzes (das **Löslichkeitsprodukt**) ist für seine gesättigte Lösung bei gegebener Temperatur konstant.

Fügt man nun etwa einem größeren Volumen der gesättigten Chlorsilberlösung einige Tropfen starker Chlorkaliumlösung hinzu, so wird die Konzentration der Chlorionen stark erhöht, der Betrag $c_{Cl'}$ steigt; da aber der Wert des Löslichkeitsproduktes stets konstant bleiben soll, muß $c_{Ag^{\cdot}}$ sinken, und zwar dadurch, daß Silberionen durch Vereinigung mit Chlorionen in undissoziiertes Chlorsilber übergehen. Da aber die Lösung in bezug auf dieses gesättigt ist, muß es sich ausscheiden. Ganz ebenso müßte sich das feste Chlorsilber vermehren, wenn man statt Chlorkalium einige Tropfen starker Silbernitratlösung der Chlorsilberlösung beifügt. Es ergibt sich also, daß die Löslichkeit eines schwer löslichen Salzes in Wasser vermindert wird, wenn letzteres eines der Ionen dieses Salzes im Überschuß enthält, und zwar so weit, daß stets das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Salzes seinen Wert konstant erhält. Würde es sich z. B. um einen Niederschlag wie $Ni(OH)_3$ handeln, so würde seine Löslichkeit proportional der dritten Potenz der OH'-Konzentration der Lösung abnehmen, da hier nach dem Massenwirkungsgesetz $c_{Ni^{\cdot\cdot\cdot}} \times (c_{OH'})^3 =$ Konst. ist, usf.

Der entgegengesetzte Fall ist der, daß das der Lösung des schwer löslichen Salzes zugefügte leicht lösliche Salz mit jenem die **Entstehung sogenannter komplexer Ionen** herbeiführt. Als Beispiel kann Cyansilber dienen. Befindet sich solches in Berührung mit Wasser, also auch im Gleichgewicht mit seiner gesättigten wässerigen Lösung, und erhält diese einen Zusatz überschüssiger Cyanionen etwa durch Cyankalium, so wird nicht nur kein Cyansilber ausgefällt, sondern solches sogar gelöst. Diese Tatsache deutet man sich folgendermaßen: Cyanionen haben die Eigenschaft, mit Silberionen sich zu einem neuen, einem komplexen, Anion zu vereinigen:

$$Ag^{\cdot} + 2\,Cy' \rightleftarrows AgCy_2'.$$

Dieser Vorgang vermindert den Wert von $c_{Ag^{\cdot}}$, und zwar offenbar um so mehr, ein je größerer Überschuß von Cy' die $Ag^{\cdot}$ in $AgCy_2'$ hinüberdrängt. Diese Verminderung der $Ag^{\cdot}$-Konzentration ist nun eine so bedeutende, daß das Löslichkeitsprodukt $c_{Ag^{\cdot}} \times c_{Cy'} =$ Konst. nicht mehr erreicht ist; es muß also das undissoziierte Cyansilber neue Ionen liefern, und das feste Cyansilber jenes ergänzen, also in Lösung übergehen. Auf diese Weise können erhebliche Silbermengen in Cyankaliösung übergehen, und es ist leicht, eine Lösung von Cyansilber in Cyankalium zu erhalten, welche in der Raumeinheit die gleiche Silbermenge wie etwa eine mäßig konzentrierte Silbernitratlösung enthält. Zwischen beiden besteht aber ein sehr beträchtlicher Unterschied; die letztere enthält die Ionen $Ag^{\cdot}$ und NO_3', und da das Silbernitrat ein erheblich dissoziiertes Salz ist, enthält sie reichliche Mengen von $Ag^{\cdot}$. In der cyankalischen Lösung aber befindet sich das Silber wesentlich im Anion $AgCy_2'$, und nur insofern dieses sich mit seinen Bestandteilen $Ag^{\cdot}$ und Cy' in das Gleichgewicht $AgCy_2' \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2\,Cy'$ setzt, hat die Lösung einen gewissen Gehalt an $Ag^{\cdot}$. Dieser ist nun tatsächlich ein so geringer, daß das Silberion in solcher Lösung nicht einmal mit Kaliumjodid gefällt werden kann, d. h. er ist ein noch geringerer als er in einer gesättigten Lösung des dem Chlorsilber an Löslichkeit noch weit nachstehenden Jodsilbers vorhanden ist.

Ähnliche Fälle sind sehr häufig, und die Komplexbildung kann die mannigfachsten Formen annehmen. Den bei fast allen Schwermetallen auftretenden komplexen Cyaniden, deren Anionen MCy_x in sehr verschiedenem Grade in Metall und Cyanionen dissoziieren können, reihen sich analoge, komplexe Chloride

wie $(NH_4)_2SnCl_6$, Na_2PtCl_6, komplexe Pyrophosphate, Thiosulfate, Oxala Tartrate usw. an. Wie komplexe Anionen bestehen auch komplexe Kationen: d Kupferoxydhydrat geht durch überschüssiges Ammoniak in Lösung, indem d tiefblaue, lösliche, komplexe Hydroxyd $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ entsteht.

Die komplexen Ionen sind in wässeriger Lösung stets im Gleichgewicht m ihren Komponenten zu denken. Die hier auftretenden Konzentrationsverhältnisse de letzteren im Vergleich zu denen der komplexen Ionen sind von sehr verschieden Größenordnung: je geringer verhältnismäßig die Konzentration der Spaltung produkte ist, um so höher erscheint die Komplexität des komplexen Ions.[1] Bei sind komplexe Ionen so geneigt, zu zerfallen, daß sie nur in Gegenwart eine Überschusses eines der Komplexbildner bestehen. So sind z. B. Ionen von de Art des komplexen Kations $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$ nur in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak beständig, da sonst im Gleichgewichte $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + 4NH$ die $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration so groß wird, daß gegenüber der durch $NH_3 + H_2$ $\rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$ bedingten OH'-Konzentration das Löslichkeitsprodu von $Cu(OH)_2$ überschritten wird, und dieses ausfällt. Andere komplexe Ionen wie $FeCy_6'''$, $FeCy_6''''$, $CuCy_2'$ geben so geringe Konzentrationen ihrer Komponenten daß diese letzteren, wie z. B. $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oder $Cu^{\cdot}$ in den letztgenannten Fällen überhaupt nicht oder nur schwer in solchen Lösungen qualitativ nachweisbar sind. In jedem Falle wird, ganz ähnlich wie bei dissoziierenden Gasen, meistens m steigender Verdünnung der Komplexsalzlösung der Zerfall der komplexen Ion fortschreiten. So gibt $PtCl_6''$ in konzentrierter Lösung von Na_2PtCl_6 noch wenig Cl', daß Zusatz von Silberion kein $AgCl$, sondern Ag_2PtCl_6 bildet, währe in verdünnter Lösung das Umgekehrte stattfindet.

---

[1]) Messende Versuche hierüber siehe vor allem in zahlreichen Arbeiten von R. Abegg u von G. Bodländer und ihren Mitarbeitern in der Zeitschr. f. anorganische Chemie und Zeitsch f. Elektrochemie.

[2]) Näheres über diese Beziehungen vergl. in dem grundlegenden Werke von W. Ostwald Die wissenschaftl. Grundlagen der analytischen Chemie, 4. Aufl., Leipzig, sowie in dem Kapi „Analytische Chemie", bearbeitet von W. Boettger im Handbuch für angewandte phy kalische Chemie.

Kapitel 4.

Die Wanderung der Ionen.

. Wanderungsgeschwindigkeit und Überführungszahl.

Stromdurchgang durch einen Elektrolyten erfolgt, wie wir gesehen haben, ıdayschen Gesetze entsprechend, in der Weise, daß unter dem Einfluß außen zwischen den Elektroden erzeugten Spannungsdifferenz positive der Richtung des positiven Stromes, negative Ionen in entgegengesetzter wandern und so Elektrizitätsmengen von einer Elektrode zur entgegen- . befördern.

diese Vorgänge der Ionenwanderung etwas genauer kennen zu lernen, wir uns zwei einander parallel angeordnete ebene Platinbleche als Elek- n einen Elektrolyten tauchend und betrachten einen zur Strombahn senk- Querschnitt des Elektrolyten.

eßt eine bestimmte Strommenge b durch einen metallischen Leiter, so ıan sich, wie oben dargetan, den Vorgang in der Weise verlaufend daß immer gleich viel positive und negative Elektrizität, also immer nd $\frac{b}{2}$ jeden Querschnitt durchfließt. Würden dieselben (in solcher ein- Gestalt keineswegs immer notwendigen) Verhältnisse auch für den Strom- ang durch Elektrolyte gelten, so hieße das, daß durch den gedachten hnitt in jedem Augenblick auch gleich viele positive Ladungen auf Kationen egative Ladungen auf Anionen sich gegeneinander bewegten, so daß also, diese Ionen einwertig wären, gleich viel positive und negative Ionen in Augenblick irgend einen Querschnitt des Elektrolyten passierten. Das könnte offenbar nur der Fall sein, wenn beide Ionenarten mit gleicher ıwindigkeit sich durch den Elektrolyten zu bewegen vermöchten. Ihre Ge- ıdigkeit wird nun, da die treibende Kraft, das zwischen den Elektroden herr- de Potentialgefälle, für beide die gleiche ist, offenbar bedingt sein durch nrer Fortbewegung entgegenstehenden Reibungswiderstände. Vergleicht man unter diesem Gesichtspunkte z. B. die Kationen von Salzsäure, Chlorkalium Pararosanilinchlorhydrat $H^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $C_{19}H_{18}N_3^{\cdot}$ miteinander, so leuchtet bei so er materieller Verschiedenheit ein, daß, wenn selbst in einem Fall eine ıe Gleichheit der Geschwindigkeiten von Anion und Kation vorhanden wäre, ür andere Fälle keineswegs zuzutreffen brauchte, also jedenfalls keine all- eine Eigenschaft wäre. Wir werden uns also vorzustellen haben, daß die n eines Elektrolyten mit verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit ıbt sind, also durch einen Querschnitt eines Elektrolyten in einer bestimmten bei demselben treibenden Potentialgefälle verschiedene Anzahlen positiver negativer einwertiger Ionen, also auch verschiedene Mengen positiver und tiver Elektrizität, hindurchgehen.

Der elektrische Zustand eines Elektrolyten ist nun vor wie während der Elektrolyse ein völlig neutraler. Denn die elektrolytische Dissoziation erzeugt stets positive und negative Ionen in äquivalenter Menge, d. h. gleich viel positive und negative Ladungen, und die Elektrolyse entzieht, wie wir sehen, in jedem Augenblick dem Elektrolyten andererseits gleich viel positive und negative Ladungen.

Dieser Zustand kann nun auch durch die Verschiedenheit der Beweglichkeit von Kationen und Anionen während der Elektrolyse nicht gestört werden; denn geschähe dies, würde z. B. der eine Teil des Elektrolyten eine positive Ladung durch einen kleinen Überschuß an Kationen erfahren, so würden die hohen Ladungen, welche sich auf den Ionen befinden, sofort durch elektrische Abstoßung gleichartiger und Anziehung entgegengesetzt geladener Ionen verhindern, daß diese Störung fortbestände. In Wirklichkeit tritt nun auch eine solche gar nicht ein, vielmehr besteht die Wirkung der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen nur darin, daß die Konzentration des Elektrolyten in der Nähe der Elektroden Veränderungen erfährt, welche nicht allein vom Faradayschen Gesetze, sondern auch vom Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen abhängen.

Diese Verhältnisse können sehr gut an einem von Le Blanc gegebenen konkreten Beispiel überblickt werden. Sei (Fig. 36) $AEFB$ eine elektrolytische Zersetzungszelle, und seien AE und BF die gedachten, aus Platinblech bestehenden Elektroden zugleich zwei parallele Wände dieser Zelle. Sie sei durch zwei poröse, den Elektroden parallele Zwischenwände C und D in drei gleiche Teile geteilt: die Porosität von C und D sei eine solche, daß sie dem Durchtritt des Stromes, also von Ionen, nicht hindert, die mechanische Vermischung des Elektrolyten in den drei Abteilungen aber nicht zuließe. Als Elektrolyt diene Salzsäure, deren Kationen $H^{\cdot}$, wie wir vorwegnehmen wollen, etwa 5 mal so schnell zu wandern vermögen als ihre Anionen Cl'. Es sollen nun 96540 Coulombs den Elektrolyten durchfließen; dadurch wird an der Kathode A zunächst 1 Grammatom Wasserstoff vom Strome abgeschieden. Nehmen wir nun einen Querschnitt des Elektrolyten unmittelbar an der Kathode an, so werden durch ihn in der gleichen Zeit 5 mal so viel $H^{\cdot}$-Ionen als Cl'-Ionen hindurchtreten können: von den 96540 Coulombs, welche ihn durchfließen, werden also $^5/_6$ durch Wasserstoffionen der Kathode zugeführt, während $^1/_6$ von den Chlorionen in entgegengesetzter Richtung auf die Anode zu transportiert wird. Diese letzteren aber lassen nun die ihnen äquivalenten, also $^1/_6$ von 96540 Coulombs tragenden Wasserstoffionen an der Kathode zurück, und so liegt in dem gedachten unmittelbar vor der Kathode sich befindenden Querschnitt ein ganzes Grammion Wasserstoff für die Entladung an der Kathode verfügbar vor, obgleich nur $^5/_6$ Grammionen Wasserstoff auf die Kathode zugewandert sind. Die Wirkung dieser durch die Ionenwanderung unmittelbar an der Kathode geschaffenen Zustände ist also dieselbe, als träte die ganze Strommenge als negative, die positiven Ladungen der Kationen neutralisierende Elektrizität an der Kathode in den Elektrolyten, wie man angesichts des Faradayschen Gesetzes zunächst anzunehmen geneigt wäre.

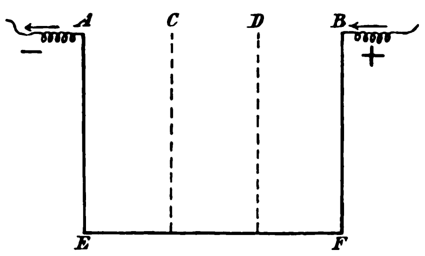


Fig. 36.

Betrachten wir nun den Querschnitt C. Auch durch diesen werden die 96540 Coulombs, und zwar zu $^5/_6$ in der Richtung nach der Kathode von den positiven, zu $^1/_6$ in der Richtung nach der Anode von den negativen Ionen

sportiert: es werden hier $^5/_6$ Grammionen Wasserstoff in den Abteil AC ein-
wandern und $^1/_6$ Grammionen Chlor aus diesem aus und in den Abteil CD ein-
wandern. Wenn jeder Abteil ursprünglich z. B. 10 Grammolekeln Chlorwasser-
stoff gelöst enthielt, so sind also in Abteil AC

durch kathodische Wasserstoffabscheidung verloren	$-1\ H^{\cdot}$
durch Wanderung hinzugekommen	$+\ ^5/_6 H^{\cdot}$
also Gesamtverlust an $H^{\cdot}$	$^1/_6 H^{\cdot}$
Zugleich sind nach CD ausgewandert	$^1/_6 Cl'$.

Mithin ist im Abteil AC genau so viel $H^{\cdot}$ wie Cl' verschwunden, der elektrisch neutrale Zustand also erhalten geblieben, und die Menge des Elektrolyten um $^1/_6$ Äquivalent HCl vermindert worden.

Ganz ähnlich gestaltet sich die Betrachtung des Abschnittes BD. Durch den an der Anode liegenden Querschnitt des Elektrolyten wird nur $^1/_6$ Grammion Chlor auf die Anode zuwandern. Dagegen werden $^5/_6$ Grammion Chlor, welche von den nach der Kathode wandernden $^5/_6$ Grammion Wasserstoff zurückgelassen sind, an der Anode die zugewanderten Chlorionen zur Menge von 1 g-Äquivalent Cl'-Ion ergänzen, welches ja entladen werden muß, wenn 96540 Coulombs die Anode passieren. Durch den Querschnitt D treten nun $^1/_6$ Grammion Chlor in den Abteil BD, während $^5/_6$ Grammion Wasserstoff ihn durch Übertritt nach CD verlassen. So ergibt sich für BD folgende Bilanz:

durch anodische Chlorentladung verloren	$-1\ Cl'$
durch Wanderung hinzugekommen	$+\ ^1/_6 Cl'$
also Gesamtverlust an Cl'	$^5/_6 Cl'$
Zugleich sind nach CD ausgewandert	$^5/_6 H^{\cdot}$.

Es sind also auch im Anodenraum genau soviel $H^{\cdot}$ wie Cl' verschwunden, der Salzsäureverlust durch Elektrolyse beträgt aber hier $^5/_6$ Äquivalent HCl.

Im Abteil CD aber ist die Konzentration unverändert geblieben, denn es sind durch C genau soviel $H^{\cdot}$ und Cl' aus- bzw. eingewandert, wie durch D ein- bzw. ausgewandert. Dieses Verhalten eines Zwischenabteils ist offenbar notwendig, damit die oben betrachteten Verhältnisse ohne Trübung in die Erscheinung treten. Diese zeigen, daß, wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten von $H^{\cdot}$ und Cl' sich wie 5:1 verhalten, die Salzsäureverluste an der Kathode und an der Anode $^1/_6$ und $^5/_6$ betragen, sich also wie 1:5 verhalten.[1] Die obige Darlegung kann, sofern nur an beiden Elektroden die elektrolytischen Produkte den Ionenzustand verlassen und nicht durch sekundäre Umsetzungen wieder in den Elektrolyten zurückkehren, beliebig verallgemeinert werden, und man gelangt so zu dem Satz:

Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten von Kation und Anion ist gleich dem Verhältnis der Elektrolytverluste an der Anode zu dem an der Kathode.

Noch allgemeiner und der experimentellen Bearbeitung besser zugänglich ist die Betrachtungsweise in folgender Form: Wenn z. B. an einer Kathode, der zugeführten Strommenge nach, 1 Äquivalent eines Kations abgeschieden ist, so müßte, wenn keine Zuwanderung stattgefunden hätte, der Verlust an der Kathode 1 Äquivalent betragen. Ist nun aber statt dessen nur ein geringerer Verlust, etwa im Betrage von n Äquivalenten, an der Kathode durch chemische Analyse der Kathodenlösung nachweisbar, so kommt das daher, daß $(1 - n)$ einwertige Kationen eingewandert sind, mithin n einwertige Anionen ausgewandert sein müssen, damit die zur Abscheidung von 1 Äquivalent erforderliche Elektrizitätsmenge auch durch

[1] In sehr anschaulicher Weise lassen sich diese Beziehungen an einem von E. MÜLLER (Zeitschr. Elektroch. 6. 589 (1900)) konstruierten Modell erläutern.

einen als Grenze der Kathodenlösung gedachten Querschnitt durch[
Kationen und Anionen beteiligen sich dann also an der Überführung
im Verhältnis $\frac{1-n}{n}$. Sei die Wanderungsgeschwindigkeit des Kati
die des Anions mit l_A bezeichnet, so ergibt sich:

$$\frac{l_K}{l_A} = \frac{1-n}{n}.$$

Die Grundlage für die eben angestellten Überlegungen ist theoretisch
mentell durch die für die Elektrochemie höchst bedeutungsvollen, bereits
durchgeführten, Untersuchungen von W. Hittorf[1]) gelegt werden.

2. Bestimmung der Überführungszahl.

Für die Bestimmung der von Hittorf als die Überführungsza
neten Größe n trifft man eine Anordnung, wie sie den bei der Herl
Dinge gemachten Voraussetzungen, also dem Schema der Figur 3
Es ist nämlich dazu erforderlich, daß Kathoden- und Anodenraum
Versuches durch einen Zwischenraum unveränderter Konzentration getre
und daß man Kathoden- oder Anodenlauge oder beide zwecks Analy
Apparat entfernen kann, ohne daß dabei die in ihnen eingetreten
trationsänderungen gestört würden.

Diesen Zwecken entsprechen eine ganze Reihe von Apparat
Hittorf u. a. benutzten.[2]) Sehr genaue Bestimmungen von Überfül
sind in der neueren Zeit von H. Jahn und seinen Schülern ausgefü

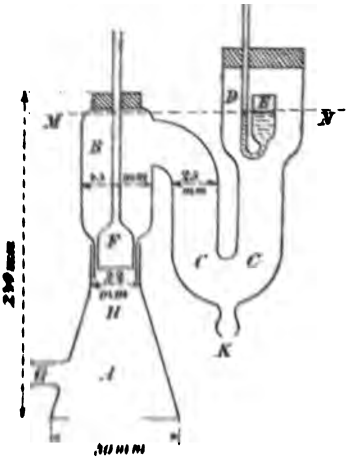


Fig. 37.

Der dabei benutzte Apparat sei als B
für solche Versuche sehr geeignete
schrieben[3]), Fig. 37. Die Anordnung
dem konischen Kolben A, in dessen
ein kurzes, weites Glasrohr B einge
Dieses setzt sich fort in dem U-Rohr
an seinem Ende bei D erweitert ist
findet sich das tabakpfeifenartig gesta
einen Stopfen getragene Glasrohr E,
Quecksilber gefüllt, als Kathode dient,
falls auch durch eine anders eingerich
elektrode ersetzt werden könnte. Die
durch den Tubus G in A dicht ein
darf an ihr keine Gasentwicklung eintr
die vom Strom geschaffenen Kon
änderungen stören würde. Deshalb
lösliche Anoden, und zwar aus ama
Kadmium oder Zink. Das Arbeiten
Apparat gestaltet sich folgendermaß
Kolben A wird zunächst in G die Anode eingesetzt und alsdann der
sich, mit einem besonderen, eingeschliffenen Stopfen verschlossen, gewog

[1]) Pogg. Ann. 89, 177; 98, 1; 103, 1; 106, 388 und 513; s. auch Ostwal
[illegible] Neuerdings Zeitschr. f. Elektroch. 8, 481 (1902); Zeitschr. physik
[illegible] und 43, 238 (1903).

[2]) Z. B. W. Nernst und W. Löb, Zeitschr. phys. Ch. 2, 948 (1888); A. A. N
[illegible] (1901). Über ein auf etwas anderer Grundlage beruhendes Verfahren zur
[illegible] Überführungszahlen vgl. W. Nernst, Zeitschr. El. 3, 308 (1897); B. D. Ste
phys. Ch. 40, [illegible]; R. Abegg und W. Gauss, ebenda 40, 737 (1902).

[3]) Z. B. Hopfgartner, Zeitschr. phys. Ch. 25, 119 (1898).

$m =$	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	3	5
$K^{\cdot}\begin{cases}Cl\\Br\\J\end{cases}$ NH_4Cl	0,503	0,503	0,503	0,508*	0,509*	0,513*	0,514*	0,515*	0,515*	0,516*	—
$Na\begin{cases}Cl\\Br\end{cases}$	0,604	0,604	0,604	0,617*	0,620*	0,626*	0,637*	—	—	0,646*	—
$LiCl$	0,670	0,670	0,680	0,687	0,697	—	—	—	—	—	—
KNO_3	—	—	—	0,497*	0,496*	0,492*	0,487*	0,482*	0,479*	—	—
$NaNO_3$	—	—	—	0,615*	0,614*	0,612*	—	—	—	0,603*	[illegible]
$AgNO_3$	0,528	0,528	0,528	0,528	0,527	0,519	0,501	0,487	0,476	—	—
$KC_2H_3O_2$	—	—	—	0,33*	0,33*	0,33*	—	—	—	—	[illegible]
$NaC_2H_3O_2$	—	—	—	—	—	—	—	0,422*	0,421*	0,417*	—
KOH	—	—	—	0,735*	0,736*	0,738*	0,740*	—	—	—	—
$NaOH$	—	—	0,81*	0,82*	0,82*	0,82*	0,825*	—	—	—	—
HCl	0,166	0,166	0,164	0.172*	0,172*	0,173*	0,176*	—	—	0.200*	—
HNO_3	0,170	0,170	0,170	0.170	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2\ BaCl_2$	—	—	0,558	—	0,585	—	—	—	—	—	—
$^1/_2\ CaCl_2$	—	—	—	—	—	—	0,686*	0,695*	—	0,710*	0,737
$^1/_2\ K_2SO_4$	—	—	0,504	—	0,507	—	—	—	—	—	—
$^1/_2\ MgSO_4$	—	—	—	—	—	—	0,74*	0,75*	—	0,760*	—
$^1/_2\ CuSO_4$	—	0,625	0,625	0,626	0,634	0,672	0,696*	0,714*	0,720*	—	—
$^1/_2\ H_2SO_4$	—	—	—	—	—	0,182*	0,174*	—	—	0,170*	—

Die Überführungszahlen sind, wie HITTORF nachwies, Konstanten der be- treffenden Elektrolyte, sie sind nur von deren Natur, Konzentration und Tempe- ratur abhängig und unabhängig von willkürlich zu wählenden elektrischen Größe z. B. der Stromstärke.

Von der Natur und Zusammensetzung der Ionen werden die Über- führungszahlen nach ähnlichen Gesetzen wie andere physikalische Eigenschafte chemischer Körper beeinflußt.[1]) Für den Gebrauch genügt es, bezüglich der be Elektrolysen zumeist in Frage kommenden anorganischen Ionen auf die vor- stehende Zusammenstellung hinzuweisen, welche zeigt, daß die gleichen Anione soweit die untereinander verhältnismäßig wenig verschiedenen Halogene und Rest anorganischer Sauerstoffsäuren in Frage kommen, in den freien Säuren die ge- ringsten (etwa 0,2), in den Kalium- und Ammoniumsalzen um 0,5, sonst um 0,6 liegende Werte der Überführungszahlen bei gewöhnlicher Temperatur aufweisen woraus folgt, daß von den Kationen das $H^{\cdot}$ bei weitem am schnellsten, die $K^{\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$ etwa ebenso schnell wie Cl' oder NO_3', die $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ usw aber langsamer als diese zu wandern vermögen. Von den Anionen zeigt nu das OH' insofern ein besonderes Verhalten, als seine Überführungszahl gegenübe den gleichen Kationen erheblich größer ist als die der Cl', NO_3' usw., es al in seiner Wanderungsgeschwindigkeit diesen stark überlegen ist.

Von der Konzentration sind die Überführungszahlen nicht unabhängig bald steigen sie, bald fallen sie mit dieser, jedoch stets so, daß sie bei niedere Konzentration konstant werden. Näheres zeigt obige Tabelle. Man kann sic vorstellen, daß bei höherer Konzentration des Elektrolyten die Ionen einande so nahe sind, daß sie sich gegenseitig durch elektrostatische Wirkungen in ihre

[1]) Vgl. die umfassenden Studien von G. BREDIG, Zeitschr. phys. Ch. 13, 191, 289 (189

reglichkeit beeinflussen, während bei fortschreitender Verdünnung sie zwar ıtiv im Verhältnis zu der undissoziierten Menge des Elektrolyten etwas zahl- :her werden, aber doch immer weiter auseinander rücken, so daß nur die ihnen gegenstehenden Reibungswiderstände ihre Beweglichkeit beeinflussen. Auch lert sich ja bei geringen Elektrolytkonzentrationen das Medium nicht mehr so rk bei weiterer Verdünnung.

Eine Temperatursteigerung beeinflußt die Überführungszahlen in wech- lnder Weise[1]). Bei einatomigen, einwertigen Ionen wirkt sie dahin, daß die erführungszahl sich dem Werte 0,5 nähert, daß also die relative Ver- hiedenheit in der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen immer mehr ver- hwindet.

Die Bestimmung der Überführungszahlen ist vielfach ausschlaggebend für e experimentelle Erkennung der Art der Ionen, welche in einem Elektrolyten rliegen. Bei der Elektrolyse einer Lösung von Schwefelsäure entsteht, wie wir len, an der Anode Sauerstoff; aus dem Umstand aber, daß in der Anoden- le die Konzentration der Schwefelsäure ansteigt, folgt, daß SO_4'' hierher vom ome überführt wird. Auf solcher Grundlage stellte Hittorf durch seine ssungen z. B. fest, daß in der Lösung des Doppelsalzes $KAgCy_2$ das Silber Anode wandert, während an der Kathode die Konzentration der Kaliumionen teigt. Daraus folgt, daß, wie wir oben für die Lösung von Silbercyanid in ınkali schon uns vorstellten, das Salz $KAgCy_2$ die Ionen $K^{\cdot}$ und $AgCy_2'$ bildet. mit letzterem Anion im Gleichgewicht $AgCy_2' \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2\,Cy'$ befindlichen aus ihm fortwährend nachgebildeten kleinen Mengen von $Ag^{\cdot}$ sind ein Teil des :erials, aus welchem die bei der Elektrolyse des gedachten Salzes an der hode vorsich gehende Silberabscheidung sich vollzieht[2]).

Haben wir mehrere Salze, also auch mehrere Kationen oder An- en nebeneinander in einem Elektrolyten, so entsteht die Frage, wie se alsdann an der Stromleitung teilnehmen werden. Die Antwort darauf kann ıe andere sein, als daß alle zum Stromtransport befähigten Ionen sich auch an beteiligen werden in dem Maße, wie ihre Konzentrationen und ihre rela- :n Beweglichkeiten die Möglichkeit hierzu an die Hand geben. Daß dies tat- hlich der Fall ist, hat Hittorf bei einer Lösung erwiesen, welche gleichzeitig orkalium und Jodkalium enthielt. Da deren Anionen nach obiger Tabelle gleiche Überführungszahl besitzen, ist zu erwarten, daß von beiden Anionen nes vor dem anderen vom Strome bevorzugt, ihre relative Konzentration im ızen Elektrolyten bei Stromdurchgang unverändert bleiben wird. Dies hat auch Versuch bestätigt. An der Anode wird in diesem Falle aber nur Jod ab- schieden, obgleich Chlorion ebenso wie Jodion auf sie zuwandert. Dieser ll zeigt ebenso wie die beiden erwähnten der Schwefelsäure und Kalium- anids, daß die auf eine Elektrode hinwandernden Ionen durchaus nicht ch an ihr abgeschieden zu werden brauchen. Vorher sahen wir, daß die f eine Elektrode durch einen zu ihr parallelen Querschnitt des Elektrolyten nwandernde Ionenmenge nicht identisch ist mit der an dieser Elektrode im eichen Augenblick entladenen Ionenmenge. Daß Ähnliches auch bezüglich er Art der Ionen gilt, ist nun auch verständlich. Denn das Hinwandern ver- :hiedener Ionen nach einer Elektrode hängt allein von den ihrer Bewegung im ösungsmittel entgegenstehenden Widerständen ab, die Abscheidung der Ionen ber, wie wir oben sahen, von dem Energieunterschiede zwischen Ion nd Atom und der Spannung zwischen Elektrode und Lösung. Das sind aber ganz verschiedene Dinge, welche in keiner unmittelbaren Beziehung zueinander tehen.

---

[1]) Sitzungsbericht d. Berl. Ak. 26 (1902) 572.

[2]) Daneben erfolgt sie wahrscheinlich auch durch unmittelbare Einwirkung des Str— auf an der Kathode vorhandene $AgCy_2$-Ionen (vgl. unten, Kapitel 9, 4).

3. Praktische Anwendungen.

Die Verteilung des Stromes zwischen zwei in der gleichen Lösung vorhandenen Elektrolyten[1]) ist von hoher technischer Bedeutung, wie wir bei Besprechung der Alkalichloridelektrolyse noch näher sehen werden. Hier seien nur einige andere aus den Überführungsverhältnissen sich ergebenden praktischen Folgerungen erörtert.

Denken wir uns z. B. eine verdünnte Schwefelsäure, welche zwischen Platinelektroden elektrolysiert werde, und es sei Anoden- und Kathodenabteil durch ein poröses, unangreifbares Tondiaphragma voneinander getrennt. Dann werden die während des Stromdurchganges an den Elektroden auftretenden Gase durch ihre Bewegung die Lösung in jedem Abteil auf einer in sich gleichmäßigen Konzentration erhalten. Da nun die Überführungszahl für Schwefelsäure etwa 0,2 ist, so wird an der Kathode auf 1 entweichendes $H^{\cdot}$ nur 0,8 wieder ergänzt, hier verdünnt sich also die Schwefelsäure, indem 0,2 H aus dem Kathodenraum sich entfernen und zugleich 0,2 Äquivalent SO_4'' auswandern. An der Anode wird auf 1 entladenes Äquivalent 0,2 Äquivalente SO_4'' zugeführt; da aber hier kein SO_4 den Elektrolyten verläßt, sondern das SO_4'' sich hier so verhält, als würde es entladen und zerlegte dann alsbald das Wasser im Sinne der Gleichung:

$$SO_4 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + O \quad ,$$

so haben wir nach Abscheidung von $\frac{1}{2}\,O$ an der Anode eine Vermehrung um 0,2 Äquivalente Schwefelsäure, und wir können somit die Anodensäure auf Kosten der Kathodensäure konzentrieren. Ähnlich wird sich Kalilauge im Kathodenraum bei der Elektrolyse konzentrieren. Bei einer mit Diaphragma vor sich gehenden elektrolytischen Oxydation oder Reduktion wird man also bei Gegenwart von Sauerstoffsäure mit deren Konzentrationsvermehrung im Anodenabteil, bei Gegenwart von Alkali mit seiner Anreicherung im Kathodenabteil zu rechnen haben.

Ein Neutralsalz kann man, wenn Kathoden- und Anodenraum durch ein Diaphragma getrennt sind, in Basis und Säure zerlegen; doch werden alsdann die entstandenen $H^{\cdot}$ und OH' sich alsbald überwiegend des Stromtransportes bemächtigen und sich da, wo sie zusammentreffen, zu Wasser vereinigen. Die gedachte Trennung wird daher nur unvollkommen und mit sehr schlechter Stromausbeute erfolgen. Eine Ausnahme bilden solche Fälle, wo im Anodenraum infolge von Kondensation zwischen Neutralsalz und Säure die letztere immer wieder verschwindet. Dies liegt z. B. beim Kaliumchromat vor. Bringt man eine konzentrierte Lösung dieses Salzes in eine als Anodenraum dienende, mit einer Platinanode versehenen Tonzelle und stellt diese in verdünnte Kalilauge, in welche ein Eisenblech als Kathode taucht, so kristallisiert während des Stromdurchganges in der Anodenzelle Kaliumbichromat aus und vermehrt sich in der Kathodenlösung die Konzentration des freien Alkalis[2]). Ist dessen Menge hier so groß geworden, daß sie gegenüber dem angewandten Kaliumchromat der Gleichung $2\,K_2CrO_4 \rightarrow K_2O + K_2Cr_2O_7$ entspricht, so ist die Operation beendet. An der Anode entsteht Sauerstoff und freie Chromsäure, welche hier aber infolge des Vorganges $2\,CrO_4'' + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows H_2O + Cr_2O_7''$ alsbald wieder verschwindet, so daß als Kationen nur $K^{\cdot}$ nach der Kathode wandern und hier, während Wasserstoff entweicht, die Konzentrationsvermehrung des Kalihydrats bewirken. Als Anionen befördern den Strom in der Kathodenabteilung die OH', im Anodenraum die CrO_4'' bzw. Cr_2O_7''. Würde in den Poren des Diaphragmas nur KOH enthalten sein, so würden nach der hier geltenden Überführungszahl des $OH' = 0{,}74$ nur 26% des

[1]) Theoretische Untersuchungen hierüber siehe: A. SCHRADER, Zeitschr. f. Elektroch. 3, 498 (1897); K. HOPFGARTNER, Zeitschr. phys. Ch. 25, 115 (1898); H. HOFFMEISTER, Zeitschr. phys. Ch. 27, 344 (1898); J. G. MACGREGOR, Zeitschr. Elektroch. 6, 349 (1899); 7, 26 (1900).

[2]) C. HAEUSSERMANN, Zeitschr. angew. Ch. 1893, 363.

omes von den $K^{\cdot}$ in den Kathodenraum befördert, der Zuwachs an Alkali und o auch an Bichromat nur mit 26% Stromausbeute erfolgen. Wäre andererseits ra durch freiwillige Diffusion immer wieder ergänzt) nur CrO_4'' in den Poren des aphragmas, und setzen wir dessen Überführungszahl gleich der von SO_4'' in SO_4 = 0,50, so würden 50% des Stromes durch Zufuhr von $K^{\cdot}$ die Vermehrung r Alkalität im Kathodenraum herbeiführen. Tatsächlich befinden sich sowohl OH' e CrO_4'' im Diaphragma und teilen sich in den Transport des negativen Stromes, durch kommt es, daß der tatsächliche Zuwachs an Alkali und Bichromat etwa)—45% der vom Strome an der Kathode und Anode insgesamt erzeugten enge von freiem Alkali und freier Säure entspricht. Angesichts dieser geringen romausnutzung und der Notwendigkeit von Platinanoden kann dieses elegante erfahren mit der rein chemischen Gewinnungsweise von Bichromat scheinbar icht erfolgreich in Wettbewerb treten, obgleich diese, unter Verbrauch von chwefelsäure arbeitend, zunächst nur ein mit Kaliumsulfat gemischtes Bichromatpräparat liefert, während bei der Elektrolyse reines Bichromat und dazu, von ihm iumlich getrennt, das wertvolle Kalihydrat entsteht

4. Theorie der physiologischen Wirkungen des Stromes.

Eine weitere wichtige Anwendung hat die Lehre von der Ionenwanderung in er Theorie gefunden, durch welche W. NERNST[1]) die vom Strome auf organiierte Gewebe ausgeübten Reizwirkungen zu deuten versucht hat. Diese ommen hiernach dadurch zustande, daß der Strom in den durch ihren Salzgehalt die elektrische Leitfähigkeit bedingenden, die Gewebe erfüllenden Flüssigkeiten Konzentrationsverschiebungen hervorruft. Die Möglichkeit solcher st dadurch gegeben, daß der Organismus von zahllosen Membranen durchsetzt st, welche, wie aus den Erscheinungen der Osmose hervorgeht, für viele Salze und ihre Ionen nicht durchlässig sind; wären sie undurchlässig für alle Salze resp. hre Ionen, so könnte der Organismus nicht stromleitend sein. Gelangen nun unter der Wirkung einer äußeren Spannung z. B. Kationen an eine Membran, durch welche sie nicht hindurchdringen können, so müssen sie sich an ihr anreichern, während in der Membran die Kationen der von ihr aufgenommenen Salze den weiteren Transport des positiven Stromes übernehmen. Die den letzteren zugehörigen Anionen treten dabei mit dem negativen Strome aus der Membran in die Lösung und finden hier jene zum Eintritt in die Membran nicht befähigten Kationen vor: so schafft der Strom an der Membran eine konzentriertere Salzlösung. Deren Konzentration erfährt zwar durch Diffusion in die der Membran ferner liegenden Lösungsteile eine Abschwächung; immerhin aber bleiben Konzentrationsanstiege an den Membranen bestehen, und solche üben, sobald sie einen gewissen Betrag erreicht haben, stets Reizwirkungen aus auf organisierte Gewebe. Die Konzentrationsverschiebungen werden um so stärker sein, je größer die Stromstärke ist, d. h. je höher die auf einen Organismus wirkende Spannung ist. Gleichstrom von wenigen Volt ist ohne merkliche Wirkung auf den menschlichen Organismus; bei 70—100 Volt aber ist die Wirkung schon sehr deutlich und bei mehreren Hundert Volt kann sie bereits tötlich sein.

Auch Wechselstrom von höherer Spannung zeigt ähnliche Reizwirkungen wie Gleichstrom. Er erzeugt offenbar Konzentrationsveränderungen in mit der Stromrichtung wechselndem Sinne; wenn deren Mittelwert dabei einen bestimmten Betrag erreicht, wird ihre physiologische Wirkung bemerkbar. Damit eine bestimmte Konzentrationsveränderung eintritt, müssen um so größere Stromstärken aufgewandt werden, je häufiger der Strom in der Zeiteinheit wechselt. NERNST hat hierfür

[1] Götting. Nachr. 1899, 104; Zeitschr. Elektroch. 10, 664 (1904). Über die Undurchlässigkeit gewisser Membranen für Ionen, vgl. W. OSTWALD, Zeitschr. phys. Ch. 6, 71 (1890).

das Gesetz entwickelt und experimentell bestätigt, daß die Stärke eines We stromes, welche gerade noch einen Reiz ausübt, proportional der Quadrat der Wechselzahl des Stromes ist. Hieraus folgt u. a., daß die sehr große Fre sehr hoch gespannter Wechselströme diese ganz ungefährlich für den m lichen Organismus macht, wie es ja auch in der Tat der Fall ist.

Eine vielleicht beachtenswerte Nutzanwendung der physiologischen Wi des Stromes besteht nach GUARINI und SAMARTANI[1]) darin, daß durch We strom z. B. von 110 Volt bei genügender Stromstärke in Flüssigkeiten, wie vorhandene Keime völlig abgetötet, die Flüssigkeiten sterilisiert werden könne Benutzung des Wechselstromes schließt dabei dauernde, erheblich schädi chemische Veränderungen der Flüssigkeiten durch die Vorgänge an den troden aus.

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. 10, 693 (1904).

Kapitel 5.

Die Badspannung.

den beiden vorangehenden Kapiteln ergibt sich, daß die Aufgabe des
n Stromes beim Passieren eines Elektrolyten eine zweifache ist: Er
seits an den Elektroden Ionen zu entladen, und er hat andererseits
lche im Elektrolyten vorhanden sind, nach den betreffenden Elektroden
egen. Daß beide Vorgänge in keinem unmittelbaren Zusammenhange
der stehen, wurde schon betont.
ei wurden bisher nur die Beziehungen erörtert, welche zwischen der
nenge und der an den Elektroden abgeschiedenen und nach ihnen über-
Substanzmenge bestanden, wenn ein Strom durch den Elektrolyten
Damit aber die Vorgänge der Abscheidung und der Überführung, welche
en als eine Elektrolyse bezeichnet werden, eintreten und sich abspielen,
Arbeitsbeträge in Gestalt von elektrischer Energie aufgewendet
.

ehmen wir als Beispiel wieder die Elektrolyse der Salzsäure. Sollen die
dteile von 1 Mol derselben abgeschieden werden, so genügt es nicht nur,
Coulombs zuzuführen, sondern diese müssen auch, wie wir sahen, an der
unter einer Spannung stehen, welche dem Energieunterschiede zwischen
n und Chloratom entspricht, und an der Kathode unter einer solchen,
den Energieunterschied zwischen Wasserstoffion und -atom zu überbrücken
g. Nennen wir die erstere Spannungsdifferenz ε_A Volt und die zweite
lt. so ist für die gedachte chemische Arbeit die elektrische Arbeit von
ε_A) 96 540 Volt × Coulomb erforderlich. Von diesen beiden Faktoren
r der Spannung entsprechende allein von der chemischen Natur der Salz-
abhängig, während die Strommenge nur den Umfang der Zersetzung be-
t. Man pflegt daher die zur Vollbringung einer bestimmten chemischen
t notwendige elektrische Arbeit durch die ihr proportionale Spannung zu
n, welche kennzeichnend ist für die Natur des zu vollziehenden chemischen
tzes.

Damit nun der Strom in dem gedachten Falle auch zwischen den Elek-
n fließen kann, muß er auch so viel Ionen zwischen ihnen bewegen, daß sie
10 Coulomb nach den Elektroden transportieren. Es ist also ein weiterer
itsbetrag erforderlich, um die der Ionenbewegung entgegenstehenden Wider-
le zu überwinden; dieselben seien mit *W* bezeichnet. Sie widersetzen sich
Streben des Stromes, den Ionen eine gewisse Geschwindigkeit in der Strom-
ung zu erteilen. Je größer diese nun aber sein muß, um die für die Elektro-
erforderliche Strommenge in der zur Verfügung stehenden Zeit durch den
trolyten hindurchzubringen, je höher also die Stromstärke *J* ist, um so mehr
it erfordert die Überwindung des Widerstandes. Die hierzu nötige Spannung
also proportional dem Produkte $J \cdot W$. Dieses mißt hier, wie nach dem
schen Gesetz auch für Leiter erster Klasse, die Spannung, welche erforderlich

ist, um die gewünschte Strommenge in der gegebenen Zeit durch den Leiter zu treiben.

Die auf die Überwindung des Widerstandes in unserem Falle zu leistende elektrische Arbeit ist also $= J \cdot W \cdot 96540$ Volt $\times$ Coulomb. Im ganzen ist demnach für die Zerlegung von 1 Mol HCl mit der Stromstärke J die elektrische Arbeit $A = (\varepsilon_K + \varepsilon_A + JW)$ 96 540 Volt $\times$ Coulomb aufzuwenden, und an den Klemmen des Bades hat die Klemmenspannung oder Badspannung

$$Bd = (\varepsilon_K + \varepsilon_A + J \cdot W) \text{ Volt}$$

zu herrschen. In dieser Summe kommen zwei sehr verschiedene Arten von Summanden vor: $\varepsilon_K + \varepsilon_A$ ist von der Stromstärke (bis auf kleine erst später zu erörternde Beeinflussungen) unabhängig, $J \cdot W$ ihr aber proportional. Der erstere Spannungsbetrag leistet chemische Arbeit, erscheint wieder in der freien chemischen Energie der Produkte der Elektrolyse, die bei der Spannung $J \cdot W$ aufgewandte Energie aber verschwindet unter Erzeugung von Wärme nach dem Jouleschen Gesetz. Setzen wir die gleichartigen Summanden $\varepsilon_K + \varepsilon_A = E$, so erscheint die Formel

$$Bd = E + J \cdot W$$

analog der oben für die Klemmenspannung entwickelten Formel

$$Kl = \text{EMK} - J \cdot W \quad .$$

Wie hier die EMK einer Stromquelle das nur bei der Stromstärke Null zu erreichende Maximum der von jener zu liefernden Spannung bezeichnet, so bedeutet dort E die zur Erreichung einer gewissen elektrolytischen Zersetzung erforderliche Spannung, welcher wiederum die Badspannung um so näher kommt, je mehr die Stromstärke, mit welcher die Zersetzung betrieben wird, sich dem Betrage Null nähert.

Zur elektrolytischen Erzeugung von 1 Grammäquivalent irgend welcher kathodischen und anodischen Produkte wäre also bei verschwindend kleiner Stromstärke nur die Energie $E \times 96540$ Volt $\times$ Coulomb erforderlich. Hinter dieser theoretischen Energieausbeute aber wird die praktisch zu erreichende Energieausbeute stets mehr oder weniger weit zurückbleiben, da bei einer endlichen Stromstärke dieselbe chemische Zersetzung mehr Energie und zwar im Verhältnis $(E + JW):E$ verbraucht.

Da nun die Stromstärke für die Leistungsfähigkeit eines elektrolytischen Apparates, für die Schnelligkeit einer bestimmten Produktion maßgebend ist, so ist es durchaus nicht ökonomisch, die Energieausbeute durch Verminderung der Stromstärke möglichst hoch zu halten. Hierfür hat man aber in der möglichsten Herabsetzung des Betrages von W, also in der Verminderung des Elektrolytwiderstandes, ein sehr viel besseres Mittel; es ist stets eine wichtige Aufgabe der Technik, auf diesem Wege für einen gegebenen elektrolytischen Prozeß das zulässige Minimum an Spannung aufzusuchen.

Für die Ökonomie eines elektrolytischen Prozesses ist vor allem die Energiemenge maßgebend, welche dabei zur Erzeugung einer bestimmten Menge der gewünschten Substanz erforderlich ist, also die Energieausbeute. Dabei ist aber folgendes oft nicht außer Acht zu lassen. Es kann der Fall eintreten und tritt auch tatsächlich öfters ein, daß die den Badwiderstand vermindernden Umstände auch die Stromausbeute verkleinern. Wäre es z. B. möglich, einen Prozeß, der bei 5 Volt Badspannung 95% Stromausbeute gibt, bei veränderter Anordnung bei 3,2 Volt mit 70% Stromausbeute zu betreiben, so verdiente in Hinblick auf den Energieverbrauch das letztere Verfahren den Vorzug, welches zur Erzielung einer bestimmten Menge des elektrolytischen Produktes nur 87% der bei dem ersteren Verfahren erforderlichen elektrischen Energie bedarf. Vom technischen Standpunkte kommt aber in Betracht, daß der für die nutzbringende Leistung

nde Stromanteil, dort 5, hier 30%, zu irgend welchen chemischen an den Elektroden verbraucht werden muß und dabei verunreinigende e liefern, Elektrodenmaterial angreifen kann usw. und so leicht kost- ebskomplikation oder -störungen hervorruft, während ein Zuviel an immer nur unter Wärmeerzeugung Spannung verbraucht, welche zu- störend und im Bedarfsfalle oft leichter und billiger unschädlich zu ls jene Störungen. Es ist daher zur Beurteilung des ökonomischen elektrolytischen Verfahrens weder eine einseitige Berücksichtigung usbeute noch eine solche der Stromausbeute am Platze, sondern es de Größen ihrer jeweiligen Bedeutung nach in Rechnung zu ziehen.

Kapitel 6.

Der Widerstand von Elektrolyten.

Ein Teil des für Elektrolysen erforderlichen Spannungsaufwandes wird wir sahen, zur Überwindung des Elektrolytwiderstandes verwendet, und (Widerstand besteht, wie aus den Betrachtungen über die Überführungsverhäl ohne weiteres hervorgeht, in den Hindernissen, welche sich der Wanderun Ionen des Elektrolyten von einer Elektrode zur anderen entgegenstellen.

1. Der Einfluß der Dimensionen des Leiters auf den Widersta

Es liegt auf der Hand, daß der Widerstand eines und desselben Elektr auf dem zwischen den Elektroden liegenden Wege für jede Längeneinheit der sein wird, daß er also mit der Zahl solcher Längeneinheiten, also mit der I des Weges wachsen wird, und daß er um so kleiner sein wird, je größer de den Stromdurchtritt sich bietende Querschnitt ist, je mehr der wanderungsfä Ionen der Strom im Querschnitt seiner Bahn zur Verfügung findet. Sei die I der Strombahn im Elektrolyten l, der stromdurchflossene Querschnitt f, s also für den Elektrolytwiderstand wie für den eines metallischen Leiters

$$W = r\frac{l}{f}\,.$$

wo r eine von der Natur des Elektrolyten abhängende Konstante ist.

Bei einem metallischen Leiter ist es im allgemeinen leicht, Länge und (schnitt der Strombahn anzugeben, da das ganze leitende Metallstück als gl mäßig vom Strome durchflossen gelten kann. Ganz anders liegt es bei e Elektrolyten, wenn ihm durch zwei beliebig in ihn eintauchende Elektroden S zugeführt wird.

Denken wir uns z. B. zwei etwa rechteckige Elektroden senkrecht und ander parallel in einen Elektrolyten eingehängt, so kommt nun nicht etw das von diesen Elektroden begrenzte Flüssigkeitsprisma für die Stromleitu Betracht. Man überzeugt sich vielmehr leicht z. B. durch Niederschlagen Kupfer auf einer Platinkathode, daß auch an den voneinander abgewa Seiten der Elektroden Strom anlangt, daß also die Stromlinien keineswegs dem für sie kürzesten Wege zusammengehalten werden, sondern daß sie große Umwege machen, jedenfalls den ganzen vom Elektrolyten erfüllten F durchsetzen. Durch diese S t r e u u n g d e r S t r o m l i n i e n wird einerseits der von einer Elektrode zur anderen verlängert, andererseits der Querschnitt, als Ionenzahl, welche für den Stromdurchgang in Frage kommen, vergrößert: letztere Einfluß überwiegt, es wird also der Widerstand vermindert. Stellt z. B. zwei je 0,5 qcm große Eisenplatten in einen rechteckigen Glastrog so daß sie dicht an dessen Schmalseiten sich anschließen und sie gerade bede

elektrolysiert zwischen ihnen etwa 10prozentige Natronlauge mit 1 Ampere und dann dieselben Elektroden in derselben Entfernung voneinander in die gleiche ...lauge, aber jetzt in ein weites zylindrisches Becherglas, und elektrolysiert ... mit 1 Ampere, so braucht man jetzt eine um 0,1 bis 0,2 Volt kleinere ...enspannung als vorher, da für die Streuung der Stromlinien jetzt viel, vor...t gar kein Raum geboten ist. Will man aus der Größe von *r* für eine ...olyse den Widerstand genau bestimmen, so muß man die Anordnung so ..., daß der Strom den ganzen Elektrolyten gleichmäßig durchfließt, d. h. man ...t den Elektrolyten in ein zylindrisches oder primatisches Glasrohr ein, ... Endflächen ganz von den Elektroden gebildet werden.

Eine weitere wichtige Frage richtet sich darauf, ob eine Elektrode über ihre ... Fläche hin gleichmäßig vom Strome getroffen wird oder nicht, also ob die ...ndichte über die ganze Elektrode dieselbe ist. Die Erfahrung lehrt, daß ... im allgemeinen nicht der Fall ist, daß vielmehr auch von Elektroden in ... Elektrolyten hinein der Strom ähnlich wie sonst für seinen Austritt Spitzen ... Kanten bevorzugt, also vor allem am Rande von Elektroden höhere Strom...e herrscht als in der Mitte; ganz besonders klein ist natürlich die Strom...e stets in der Mitte der von der Gegenelektrode abgewandten Seite einer ...trode, wohin die Stromlinien den weitesten Weg haben.

Will man auf einer Elektrode möglichst gleichmäßige Stromdichte haben, so ...gt man diese zweckmäßig symmetrisch zwischen zwei einander parallel an...dnete und geschaltete Gegenelektroden, oder man umgibt sie symmetrisch mit ... Gegenelektrode, etwa so, daß man die Elektroden als zwei konzentrische Zylinder ...net. Im ersteren Falle erreicht man eine weitere Steigerung der Gleich...gkeit der Stromdichte, wenn man den Rand möglichst klein zur Elektroden...e macht, diese also kreisförmig, oder wenn rechteckig, möglichst groß gestaltet. ... elektrolytischen Vorgängen, welche sehr empfindlich von der Stromdichte ab...gen, sind gelegentlich mit allzu kleinen rechteckigen Elektroden gewonnene ...chsergebnisse aus diesen Gründen nicht ohne weiteres auf größere Verhält...e übertragbar.

Der Leitungswiderstand einer Strombahn wird stets erheblich gesteigert, wenn ... diese zur Verhinderung der Vermischung der an der Kathode und an der ...ode entstehenden Produkte ein poröses Diaphragma eingeschaltet wird. ...r Widerstand, welchen dieser dem Stromdurchtritt bietet, wird unter sonst ...chen Bedingungen von der durchschnittlichen Länge der Porenkanäle und ihrem ...leren Gesamtquerschnitt abhängen. Den letzteren kann man oft wenigstens ...leichsweise aus dem durch die Aufnahmefähigkeit des Diaphragmas für Wasser ...ermittelnden Porenvolumen bestimmen. Doch ist stets zu bedenken, daß kurze ... weite Poren ein gleiches Volumen wie lange und enge Poren haben können. ...mehr die letztere Form überwiegt, um so besser kann ein Diaphragma seine ...gabe erfüllen, das freiwillige Ineinanderdiffundieren der auf seinen beiden ...en vorhandenen Flüssigkeiten zu verhindern, um so größer ist aber auch sein ...erstand. Die hierauf beruhenden Eigenschaften von Diaphragmen kann man ...leichsweise messen, dadurch, daß man eine Scheibe von gegebener Größe ... einem Diaphragma herstellt, sie mit einer Wassersäule von bestimmter Höhe ...schichtet, und die durch die Flächeneinheit des Diaphragmas in der Zeit...heit bei bestimmter Temperatur hindurchtretende Wassermenge ermittelt. Diese ...f 1 cm Druckhöhe umgerechneten Werte geben die Durchlässigkeit des Dia...gmas; diese gestattet, zusammen mit dem Porenvolumen eine Diaphragmenart ...genüber einer anderen gut zu kennzeichnen[1]).

Außerdem müssen die Diaphragmen gegen die chemischen Einflüsse saurer ...er alkalischer Elektrolyte widerstandsfähig sein. In dieser Hinsicht lassen die

[1]) M. Le Blanc, Zeitschr. Elektroch. 7, 653 (1901). A. Tardy und P. A. Guye, Journ. Chim. phys. 2, 79 (1904).

gewöhnlich im Laboratorium benutzten Diaphragmen aus gebranntem To wünschen übrig. Unter ihnen sind als verhältnismäßig widerstandsfähig durch hohe Feinheit und Gleichmäßigkeit ihrer Poren ausgezeichnet die Berliner Porzellanmanufaktur zuerst von W. PUKALL hergestellten, sehr hart gebr Tondiaphragmen; doch sind auch sie oberhalb 50° durch Salzsäure wie Alkalien erheblich angreifbar. Diaphragmen, welche gegen heiße Alkalien beständig sind, stellt die Technik aus Portlandzement her, wie wir später werden. Erhebliche Alkalibeständigkeit besitzen auch Diaphragmen, welche branntem Asbest bereitet sind [1]). Die Herstellung säurebeständiger Tondiaphr führte LE BLANC [2]) durch, zusammen mit VILLEROY & BOCH in Mettlach, einer stark sauren Tonmasse. Neuerdings ist es M. BUCHNER [3]) gelungen, Kaolin und dem bei der Reduktion von Chromoxyd durch Aluminium H. GOLDSCHMIDTS Verfahren abfallenden künstlichen Korund eine Diaphragma zu bereiten, welche von Säuren überhaupt nicht angegriffen wird. Der Wider guter Diaphragmen kann bei einer Wandstärke derselben von 5 mm so nie gehalten werden, daß das Diaphragma bei 0,02 Ampere auf 1 qcm seiner Flä bei 20° nicht mehr als 0,15 bis 0,20 Volt verbraucht, wenn der Elekt 20prozentige Schwefelsäure ist.

Welche großen Unterschiede im Porenvolumen wie in der Durchlässigk bei Diaphragmen vorkommen, zeigen folgende Bestimmungen von A. TARDY:

Art des Diaphragmas		Porenvolumen in % des scheinbaren Volumens des Diaphragmas	Durchlässigkeit in der St auf 1 qdm Diaphragmenflä
Gebrannter Asbest		53,4	1,41 (bei 13—16°)
VILLEROY & BOCH	1	32,2	
	2	69,3	0,038 (bei 13—15°)
PUKALL	1	31,4	
	2	28,3	0,243 (bei 19—22°)
	3	22,9	

2. Einfluß der Natur und Beschaffenheit des Elektrolyten auf d Widerstand.

a) Das spezifische Leitvermögen und seine Bestimmung.

Nach der für den Leitungswiderstand S. 4 gegebenen Formel $W = r\frac{l}{f}$ i er vor allem abhängig von der Größe r, welche durch die Natur der Elektrolyt gegeben ist, und deren Erforschung für die Erkenntnis der letzteren von groß Bedeutung gewesen ist. Man nennt die Größe r den spezifischen Widerstan Die wichtigsten für ihn maßgebenden Größen sind die Konzentration des Elektr lyten und die Beweglichkeit von dessen Ionen. Man pflegt der rechnerischen Be quemlichkeit wegen seine Reziproke $\frac{1}{r}$ zu gebrauchen, und nennt diese das sp zifische Leitungsvermögen $\varkappa$.

$$\varkappa = \frac{1}{r} = \frac{l}{Wf}.$$

[1]) BERNFELD in Leipzig-Plagwitz.
[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 290 (1900).
[3]) Zeitschr. angew. Ch. 1904, 985.

Ist W hierin in Ohm gemessen, so ist $\varkappa$ in reziproken Ohm gegeben. Der t von $\varkappa$ ist aus einer Messung von W bestimmt, wenn l und f in festgesetzten eiten gemessen werden. Nach F. KOHLRAUSCHs Vorgange mißt man l in cm, qcm; dann ist also das spezifische Leitvermögen dasjenige Leitvermögen, hes ein Elektrolyt gibt, wenn er als Würfel von 1 cm Kantenlänge vorliegt, zwei Gegenseiten des Würfels von je 1 qcm Fläche von den Elektroden ge- et werden. Die Einheit des Leitvermögens ist dann gegeben durch das Leit- mögen eines Elektrolyten, welcher in einem Würfel von 1 cm Kante und 1 qcm dfläche 1 Ohm Widerstand gibt; die bestleitenden wässerigen Säurelösungen en bei 40° solches Leitvermögen.

Früher hat man das Leitvermögen der Elektrolyte ähnlich dem der metallischen ter stets verglichen mit dem des Quecksilbers in einer Schicht von 106,3 cm ge und 1 qmm Querschnitt; die auf diese Dimensionen bezogene Einheit ist abar $\frac{1}{10630}$ der auf den Centimeterwürfel bezogenen. Da das Leitvermögen Elektrolyte bezogen auf Quecksilber aber stets sehr kleine Bruchteile der heit geben würde, ist es zweckmäßig, die größere Einheit, bezogen auf den timeterwürfel, zu benutzen.

Die zur Ermittelung des Leitvermögens erforderliche Messung von Elektrolyt- erständen führt man nach dem oben (S. 21) beschriebenen Verfahren mit Wheatstoneschen Brücke aus. Da aber hierbei, wenn, wie gewöhnlich bei Messung von Metallwiderständen, Gleichstrom benutzt würde, die gesamte in n Elektrolyten vom Strome zu leistende Arbeit mit derjenigen, welche er Überwindung irgend eines Metallwiderstandes leistet, verglichen würde, so die Anordnung so geändert werden, daß die auf chemische Arbeit in der kommenden Arbeitsbeträge ausgeschaltet werden. Es gelingt dies, wenn Wechselstrom anwendet, durch welchen an den Elektroden in jedem Augen- die im vorangehenden hervorgerufenen chemischen Veränderungen wieder hoben werden, so daß in der Zelle hlich die chemische Arbeit des es gleich Null ist und seine ge- Arbeit nur in Widerstandsüber- ng besteht. Man benutzt daher lessung von Elektrolytwiderständen leines Induktorium J (Fig. 38) und t dessen Sekundärstrom in die tstonesche Brücke. Zur Erken- der Stromlosigkeit dient das Tele- F, welches schweigt, sobald auf

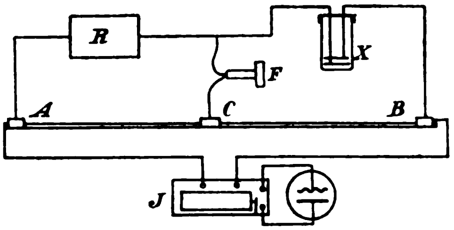


Fig. 38.

Meßdraht AB durch den Gleitkontakt C der Punkt erreicht ist, daß zwischen bekannten Widerstand R und dem zu messenden X das Verhältnis $R:X$ $AC:CB$ herrscht. Dieses Verfahren ist 1879 von F. KOHLRAUSCH[1]) aus- rbeitet worden und hat hohe wissenschaftliche Bedeutung und große Trag- te erlangt.

Die Gefäße, in welchen Elektrolytwiderstände gemessen werden, sind Glas- äße mit zwei einander gegenüberstehenden Platinelektroden. Ihre Form ist nach dem verfolgten Zweck eine wechselnde. So dient Form a (Fig. 39) für ativ schlecht leitende, Form b für gut leitende Lösungen, Form c stellt eine „Tauchelektrode" vor zur Widerstandsuntersuchung stromdurchflossener Lösungen. Um möglichst vollkommen die chemische Arbeit an den Elektroden auszuschließen, überzieht man sie elektrolytisch mit Platinschwarz, indem man sie einige Minuten

[1] Wiedem. Ann. 11, 653 (1880); s. a. F. KOHLRAUSCH und L. HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte S. 5—8.

in einer 3 prozentigen Lösung von kristallisierter Platinchlorwasserstoffsäure (Platin in 100 ccm), der $^1/_{40}$% Bleiacetat zugefügt ist, zur Kathode ma den Strom auf schwache Gasenti an der Kathode einstellt.

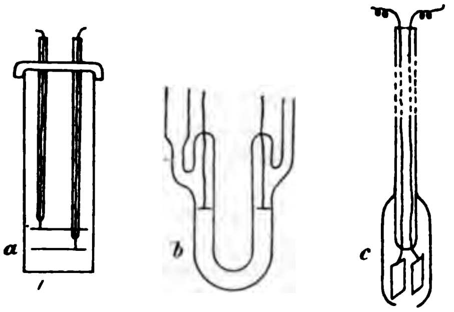


Fig. 39.

Zur Ermittlung der spezifisch fähigkeit müßte man nun die Lä den Querschnitt der Strombahn in nutzten Widerstandsgefäße kennen. oft kaum zu lösende Aufgabe man aber dadurch, daß man da fische Leitvermögen einer immer leicht genau herstellbaren Lösun indem man ihren Widerstand in Gefäß von genau zu ermittelnd mensionen der Strombahn, etwa i zylindrischen Rohr bestimmte, Querschnitt die Elektroden ausfüllten. Bringt man nun die gleiche Lö irgend ein Widerstandsgefäß und ermittelt ihre Leitfähigkeit in diesem, so e Division dieses Wertes in den der vorher festgestellten spezifischen Leit einen Faktor, mit welchem multipliziert jede im gleichen Gefäß gemesse fähigkeit einer anderen Lösung gleich deren spezifischer Leitfähigkeit wird. Faktor nennt man die Widerstandskapazität des Widerstandsgefäßes; sei er = sei in diesem Widerstandsgefäß für eine Lösung vom spezifischen Leitver der Widerstand W Ohm ermittelt, so ergibt sich:

$$\varkappa = C \cdot \frac{1}{W} \text{ reziproke Ohm.}$$

Für die Ermittlung der Widerstandskapazität werden gewöhnlich Chlo lösungen benutzt; ihr spezifisches Leitvermögen ist wie das von anderen ge Lösungen von KOHLRAUSCH, HOLBORN und DIESSELHORST[1]) festgestellt:

	$\varkappa$ bei 0°	$\varkappa$ bei 18°	$\varkappa$ bei 25°
$^1/_1$-n-KCl	0,06541	0,09822	0,11180
$^1/_{10}$-n-KCl	0,00715	0,01119	0,01288
$^1/_{50}$-n-KCl	0,001521	0,002397	0,002765
$^1/_{100}$-n-KCl	0,000776	0,001225	0,001413.

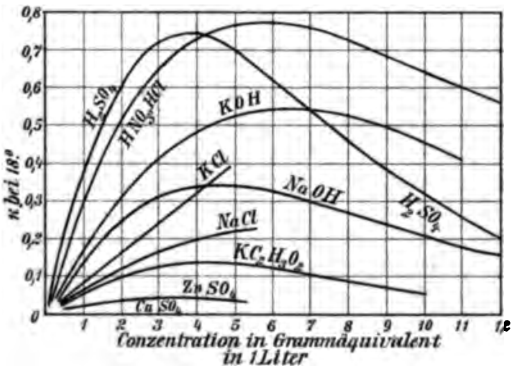


Fig. 40.

Zahlreiche Messungen verschiedensten Elektrolyte ergeben, daß die Leitfähigk wässerigen Lösung abhängt Natur des gelösten Stoffe seiner Konzentration und d peratur. Gegen Änderung letzteren ist das Leitvermö Elektrolyte sehr empfindlicl Messung muß daher bei s konstant gehaltener Ten durch Einstellen des Wide gefäßes in einen Thermost folgen. Bei konstanter Ten besteht der Einfluß der Ko tion der Lösung auf das mögen darin, daß es mit steigender Konzentration ansteigt, aber, wie sc

[1]) Wiedem. Ann. 64, 417 (1898).

nden Werte für Chlorkalium zeigen, langsamer als diese. Bezeichnen wir ine Konstante, welche nur von der Natur des gelösten Stoffes abhängt, essen Konzentration, so gilt $\varkappa = c\alpha L$, wo α ein Faktor < 1 ist. Dieser sich als selbst mit der Konzentration veränderlich, und zwar mit ihrem n abnehmend. Für Elektrolyte, welche in sehr hoher Konzentration herzu- sind, geht $c\alpha$, also auch $\varkappa$ durch ein Maximum. Die Änderungen des nögens und seine Beträge für einige häufig gebrauchten Elektrolyte bei ender Konzentration zeigen die Kurven in Fig. 40. Man sieht hier z. B., : Kurve für Schwefelsäure von der nahezu auf Null liegenden Leitfähigkeit ssers zu der auf etwa gleicher Tiefe liegenden Leitfähigkeit reiner Schwefel- zurückstrebt, nachdem sie einen Höchstwert durchlaufen hat. Bei Chlor- ist die Lösung gesättigt, ehe das Maximum der Leitfähigkeit erreicht ist. ie Widerstände in Ohm, welche 1 cm-Würfel einiger oft gebrauchten lyte bei 18° bietet, sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt:

Lösung	100 ccm der Lösung enthalten	$\varkappa$	r in Ohm
1-n-H_2SO_4	4,9 g H_2SO_4	0,20	5,0
2-n-H_2SO_4	9,8 g „	0,36	2,78
5-n-H_2SO_4	24,5 g „	0,68	1,47
1-n-KOH	5,61 g KOH	0,185	5,41
2-n-KOH	11,2 g „	0,32	3,12
1-n-$NaOH$	4,0 g $NaOH$	0,15	6,67
2-n-$NaOH$	8,0 g „	0,25	4,0
1-n-KCl	7,45 g KCl	0,098	10,2
2-n-KCl	14,9 g „	0,185	5,41
3-n-KCl	22,35 g „	0,265	3,77
1-n-$NaCl$	5,85 g $NaCl$	0,074	13,5
2-n-$NaCl$	11,7 g „	0,129	7,75
4-n-$NaCl$	23,4 g „	0,197	5,08
1-n-$AgNO_3$	16,997 g $AgNO_3$	0,0678	14,73
1-n-{$CuSO_4$, $ZnSO_4$, $NiSO_4$}	12,48 g $CuSO_4$, $5H_2O$; 14,37 g $ZnSO_4$, $7H_2O$; 14,04 g $NiSO_4$, $7H_2O$	0,025	40,0
2-n-K_2CO_3	13,83 g K_2CO_3	0,125	8,02
2-n-Na_2CO_3	10,61 g Na_2CO_3	0,079	12,66

as Äquivalent-Leitvermögen und die Kohlrauschschen Gesetze.

n bestvergleichbarer Form treten die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen r und lassen am klarsten die das elektrische Leitvermögen der Lösungen rschenden Gesetze erkennen, wenn man das Leitvermögen auf ein Gramm- ilent bezieht. Bezeichnet man mit η die in 1 ccm vorhandene Zahl von mäquivalenten (in einer Normallösung ist also $\eta = 0{,}001$) und dividiert da- n $\varkappa$, so erhält man das Äquivalent-Leitvermögen $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$. Ist φ die l ccm, in der ein Grammäquivalent gelöst ist, so ist $\eta = \frac{1}{\varphi}$, d. h. $\Lambda = \varkappa \cdot \varphi$. gelangt also zum Äquivalent-Leitvermögen, wenn man das spezifische Leit-

vermögen mit der Anzahl ccm multipliziert, in welcher in der betreffenden I ein Grammäquivalent vorhanden ist. Man würde einen solchen Wert für da vermögen beobachten, wenn man dasselbe für die vorliegende Lösung zwische in 1 cm Entfernung voneinander stehenden Elektroden untersuchte, wenn derselben φ qcm groß wäre. Dann befindet sich zwischen diesen Elekt stets ein Grammäquivalent des gelösten Stoffes, und das so gefundene L mögen ist dasjenige, welches ein Grammäquivalent des gelösten Stoffes der L erteilt. Oben ergab sich als Beobachtungsergebnis $\varkappa = c\alpha L$; setzt ma $c = \eta$, so ergibt sich:

$$\Lambda = \alpha L \ .$$

Da hierin, wie wir sahen, α ein Faktor ist, welcher mit der Verdünnu Lösung wächst, so folgt als Beobachtungsergebnis, daß die Äquivalentleitf keit eines Stoffes mit zunehmender Verdünnung der Lösung ansteigt, wä das spezifische Leitvermögen (abgesehen von sehr konzentrierten Lösu mit wachsender Konzentration größer wird.

Über den Betrag und die Änderungen des Äquivalent-Leitvermögens Anzahl von Elektrolyten bei verschiedenen Konzentrationen gibt die folgend 18^0 bezügliche Übersicht Auskunft.

Normalität der Lösung $= 1000\,\eta$	KCl	$AgNO_3$	$^1/_2 CuSO_4$	KOH	NH_3	HCl	C_2
0,0001	129,07	115,01	113,3	—	66	—	1(
0,0002	128,77	114,56	111,1	—	53	—	[illegible]
0,0005	128,11	113,88	106,8	—	38,0	—	[illegible]
0,001	127,34	113,14	101,6	234	28,0	377	[illegible]
0,002	126,31	112,07	93,4	233	20,6	376	[illegible]
0,005	124,41	110,03	81,5	230	13,2	373	[illegible]
0,01	122,43	107,80	72,2	228	9,6	370	1
0,02	119,96	105,60	63,0	225	7,1	367	1
0,03	—	—	57,4	222	5,8	364	
0.05	115,75	99,50	51,4	219	4,6	360	
0,1	112,03	94,33	45,0	213	3,3	351	
0.2	107,96	—	39,2	206	2,30	342	
0,3	—	—	35,5	203	1,83	336	
0,5	102,41	77,5	30,8	197	1,35	327	
1,0	98,27	67,6	25,8	184	0,89	301	
2,0	—	—	20,1	160,8	0,532	254	

Diese Beobachtungsergebnisse lassen die Gesetzmäßigkeit erkennen das Äquivalent-Leitvermögen von Salzen, Basen oder Säuren zunehmender Verdünnung ansteigt, und zwar anfangs verhältnism schneller, später immer langsamer.

Bei manchen Stoffen, wie bei KCl, $AgNO_3$, KOH, HCl sind i höchsten, in der Übersicht angeführten Verdünnungen die Änderungen des vermögens so gering, daß dasselbe in diesen Verdünnungen als nahezu konsta unabhängig vom Verdünnungsgrade erscheint. Bezeichnen wir mit der Konsta den in höchster Verdünnung erreichten Grenzwert, sowird in solchem Falle aus den Beobachtungen abgeleiteten Formel $\Lambda = \alpha L$ sehr angenähert Λ

α = 1, d. h. die der subjektiven Eigentümlichkeit der verschiedenen Elektro- ia bezug auf ihr Leitvermögen Rechnung tragende Konstante ist gleich dem ralent-Leitvermögen in solchen Verdünnungen, in denen dasselbe sich nicht r ändert. Streng genommen wird dies erst in unendlicher Verdünnung ganz cht sein; man bezeichnet daher diesen Wert von Λ als Λ_∞. Bei solchen trolyten, bei denen Λ in sehr hoher Verdünnung sich nur noch sehr wenig rt, kann Λ_∞ durch graphische Extrapolation oder genauer durch ein von LRAUSCH erfolgreich angewandtes Berechnungsverfahren gefunden werden. Diese -Werte zeigen nun eine zweite wichtige, ebenfalls von KOHLRAUSCH zuerst er- nte Gesetzmäßigkeit, welche in der folgenden Übersicht hervortritt[1].

Λ_∞ bei 18°.

	K	Na	Li	Tl
Cl	130,10	108,99	98,88	131,47
NO_3	126,50	105,33	95,18	127,75
JO_3	98,49	77,42	67,36	—
F	111,35	90,15	—	112,5

Vergleicht man die Λ_∞-Werte für zwei Salze, welche verschiedene Kationen r das gleiche Anion enthalten, miteinander, so sieht man, daß stets nahezu die iche Differenz zwischen ihnen besteht, gleichgültig, welches das gleiche Anion ist. s nämliche ist der Fall, wenn man zwei Salze mit verschiedenen Anionen aber i gleichem Kation miteinander vergleicht. Ein solches Verhalten ist nur dann glich, wenn ein Kation oder Anion stets denselben Anteil am Werte von Λ_∞ itzt, gleichgültig, welches sein Partner ist, daß also Λ_∞ sich additiv aus zwei nmanden zusammensetzt, von denen der eine nur vom Kation, der andere r vom Anion bestimmt ist. Die Anteile, welche Kation und Anion am Leit- mögen eines Elektrolyten, an dem von ihm bewirkten Stromtransport, nehmen, d nun ihre Beweglichkeit, ihre Wanderungsgeschwindigkeit. Diese Größen be- chneten wir oben mit l_A und l_K. Wir folgern also aus den vorliegenden ssungen:

$$\Lambda_\infty = l_A + l_K \ ,$$

h. das Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung ist gleich der umme der Wanderungsgeschwindigkeiten von Anion und Kation. ndererseits besagt dies Gesetz auch, daß in unendlicher Verdünnung Anion und ation ganz unbeeinflußt voneinander den Stromtransport besorgen; man nennt es her auch das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen.

Diese Gesetzmäßigkeiten ergeben sich nun auch ohne weiteres als Folge- ngen aus der elektrolytischen Dissoziationstheorie. Nach dieser ist ja von einem i Wasser gelösten Elektrolyten nur ein gewisser Bruchteil in seine Ionen ge- palten, welcher mit steigender Verdünnung wächst und sich immer langsamer it dieser dem Wert 1 nähert; dieser Bruchteil wurde als der Dissoziations- rad γ bezeichnet. Für den Stromtransport kommen nun allein die Ionen in tracht, nur der in diese zerfallene Bruchteil einer Salzmolekel vermag zu iten. Erst wenn eine solche vollständig in ihre Ionen gespalten ist, also bei ehr hoher Verdünnung, kann sie ihr Leitvermögen vollkommen, mit dessen ichstem Betrage, vorher nur zu einem Bruchteil dieses Höchstwertes, betätigen, nd dieser Bruchteil ist durch den Dissoziationsgrad gegeben. Wenn oben $\Lambda = \alpha\,\Lambda_\infty$ abgeleitet wurde, so ergibt sich also, daß der mit der Verdünnung achsende Faktor α nichts anderes als der Dissoziationsgrad γ (vgl. S. 54) ist.

[1] F. KOHLRAUSCH und M. E. MALTBY Abhdlg. d. Phys. Techn. Reichsanstalt 3, 157 und r. d. Berl. Ak. 1899, 665; F. KOHLRAUSCH, ebenda 1900, 1002; F. KOHLRAUSCH und von STEINWEHR ebenda 1902, 581.

Damit sind die für das elektrische Leitvermögen geltenden G folgendermaßen zu formulieren:

(1) $$\Lambda_\infty = l_A + l_K$$

(2) $$\Lambda = \gamma(l_A + l_K)$$

(3) $$\varkappa = \eta\gamma\,(l_A + l_K)\ .$$

Durch Division von (2) und (1) folgt:

(4) $$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\ ,$$

man kann also γ, dessen Bestimmung z. B. aus der Gefrierpunktsernie oben erörtert wurde, ebensogut aus der elektrischen Leitfähigkeit der finden, falls Λ_∞ bekannt ist. Auf diesen voneinander ganz unabhängigen sind für γ in zahlreichen Fällen gut übereinstimmende Werte gefunden \

Hierin liegt eine wichtige Stütze für die elektrische Dissoziationst tatsächlich gehörten die von Kohlrausch für die Leitfähigkeit der Elektrol fundenen Gesetzmäßigkeiten zu den wichtigsten Grundlagen, auf denen Ar seine Theorie aufbaute.

c) Die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeiten und von

Bei solchen Elektrolyten, deren Äquivalent-Leitvermögen, wie es ol $CuSO_4$, $C_2H_4O_2$, NH_3 in der Tabelle angeführt wurde, auch in hochver Lösungen noch stark mit der Verdünnung sich ändert, ist auch in diese zentrationen die Dissoziation noch eine unvollkommene, in höheren Konzentr also eine nur geringfügige. Daher leiten diese Körper selbst in größerer I tration nur wenig. Für solche Elektrolyte aber, bei denen Λ in den der M noch zugänglichen Verdünnungen kaum mehr ansteigt, man also Λ_∞ zuv ermitteln kann, gewinnt man für die Größen l_A und l_K, deren Verhältnis j durch die Überführungszahl gegeben ist:

$$\frac{1-n}{n} = \frac{l_K}{l_A}\ .$$

eine zweite Gleichung mit der experimentell bestimmbaren Größe Λ_∞,

$$\Lambda_\infty = l_A + l_K\ ,$$

und kann somit die Wanderungsgeschwindigkeiten selbst finden, und z gleichen Maß, in welchem Λ_∞ gemessen ist, d. h. in reziproken Ohm.

Von Kohlrausch und v. Steinwehr sind auf diese Weise für eine Kationen und Anionen die Wanderungsgeschwindigkeiten ermittelt. Bei 18° gefunden:

Kationen: l_K bis 18° in reziproken Ohm		Anionen: l_A bei 18° in reziproken Ohm			
$Li^{\cdot}$	33,44	F'	46,64	BrO_3'	46,2
$Na^{\cdot}$	43,55	Cl'	65,44	ClO_4'	64,7
$K^{\cdot}$	64,67	Br'	67,63	JO_4'	47,7
$Rb^{\cdot}$	67,6	J'	66,40	MnO_4'	53,4
$Cs^{\cdot}$	68,2	SCN'	56,63	CHO_2'	46,7
$NH_4^{\cdot}$	64,4	NO_3'	61,78	$C_2H_3O_2'$	35,0
$Tl^{\cdot}$	66,00	ClO_3'	55,03	$C_3H_5O_2'$	31,0
$Ag^{\cdot}$	54,02	JO_3'	33,87	$C_4H_7O_2'$	27,6
$H^{\cdot}$	329,8 [1]	OH'	174	$C_5H_9O_2'$	25,7
$^1/_2Zn^{\cdot\cdot}$	45,6	$^1/_2SO_4''$	68,7	$C_6H_{11}O_2'$	24,3

[1]) Nach A. A. Noyes und G. V. Sammet, Zeitschr. phys. Ch. 43, 72 (1903).

Für 25° seien folgende Werte angegeben:

$Na^{\cdot}$	50,98	Cl'	75,8
$K^{\cdot}$	74,49	OH'	219
$H^{\cdot}$	364,9[1]) .		

Man sieht, daß im Wasser unter allen Ionen diejenigen des Wassers am schnellsten wandern; im Vergleich damit zeigen andere Kationen und Anionen nur kleine Unterschiede in der Beweglichkeit, insbesondere werden diese Differenzen immer kleiner, je atomreicher die Anionen organischer Säuren (und die Kationen organischer Basen) werden. Durch Addition der hier gegebenen Werte von l_K und l_A können nun die Werte von Λ_∞ für solche Elektrolyte berechnet werden, deren Dissoziation auch in der höchsten für Leitfähigkeitsmessungen in Betracht kommenden Verdünnung noch unvollständig ist; so ergibt sich z. B. für Essigsäure $\Lambda_\infty = 329{,}8 + 35{,}0 = 364{,}8$. In anderen Fällen ist folgendes Verfahren zur Ermittlung von Λ_∞ anzuwenden:

Es ist

$$\Lambda_{\infty\, HCl} = l_{H^{\cdot}} + l_{Cl'}$$

$$\Lambda_{\infty\, NaCl} = l_{Na^{\cdot}} + l_{Cl'}$$

Um die Differenz $l_{H^{\cdot}} - l_{Na^{\cdot}} = 286{,}25$ bei 18° und 313,92 bei 25° wird sich nun stets Λ_∞ einer einbasischen Säure von Λ_∞ ihres Natriumsalzes unterscheiden. Tatsächlich kann man nun stets Λ_∞ für Natriumsalze bestimmen, und aus diesem Wert somit Λ_∞ der zugehörigen Säure ermitteln. Ebenfalls sind oft für Chloride von Basen, deren Λ_∞ nicht bestimmbar sind, die Werte von Λ_∞ zu ermitteln; durch Addition der letzteren zu $l_{OH'} - l_{Cl'} = 108{,}6$ bei 18° und 143,2 bei 25° kann auch hier wieder Λ_∞ für schwach dissoziierte Basen ermittelt werden.

Andererseits gestatten die oben angegebenen Werte von l_K und l_A die Löslichkeit sehr schwer löslicher Salze aus der Leitfähigkeit ihrer gesättigten wässerigen Lösungen zu finden.[2]) Diese ist $\varkappa = \eta\gamma\,(l_A + l_K)$. Da in so hoch verdünnten Lösungen $\gamma = 1$ gesetzt werden kann, so ergibt sich η, die Äquivalentkonzentration in 1 ccm, wenn man $\varkappa$ bestimmt und l_A und l_K bekannt sind. So wurde z. B. für $AgCl$ bei 19,95° von Böttger $\varkappa = 1{,}33 \times 10^{-6}$ gefunden; da bei 20° $l_{Ag^{\cdot}} + l_{Cl'} = 125{,}5$, so ist 1000 η, also die in 1 Liter der gesättigten Chlorsilberlösung vorhandene Anzahl Mol $AgCl = 1{,}06 \cdot 10^{-5}$; ähnlich folgt für $AgBr$ aus $\varkappa_{20^\circ} = 0{,}057 \times 10^{-6}$, daß hier $1000\,\eta = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ ist.

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen wurden oben in reziproken Ohm angegeben. Ihre Werte in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ erhält man nach folgender Überlegung: Denken wir uns zwei einander parallel angeordnete Elektroden in 1 cm Entfernung und von solcher Oberfläche, daß die 1 Grammäquivalent eines Elektrolyten, z. B. KCl, enthaltende Lösungsmenge zwischen ihnen Platz findet; zwischen den beiden Grenzflächen der Lösung bestehe ein Potentialabfall von 1 Volt. Würden unter dessen Einfluß 96540 Coulombs in 1 Sekunde die Lösung passieren, d. h. ein Strom von 96540 Ampere, so müßten, wenn wir der Einfachheit halber einmal $K^{\cdot}$ und Cl' als gleich schnell wandernd annehmen, in einer Sekunde je ein Grammion Kalium und Chlor an der Elektrode zur Entladung gelangen, d. h. die mittlere Geschwindigkeit jeder dieser Ionenarten müßte $^1/_2$ cm betragen. Geht nun tatsächlich unter den gedachten Bedingungen ein Strom von kleinerer Stärke als 96540 Ampere, etwa J Ampere, durch die Lösung, so kann das nur

[1]) Nach Noyes und Sammet a. a. O.

[2]) F. Kohlrausch und F. Rose, Ber. d. Berl. Ak. 1893, 453; Zeitschr. phys. Ch. 12, 234 (1893); A. F. Hollemann, ebenda 12, 125 (1893); F. Kohlrausch und F. Dolezalek, Ber. d. Berl. Ak. 1901, 1018; F. Kohlrausch, Zeitschr. phys. Ch. 44, 197 (1893); W. Böttger, ebenda 46, 521 (1903); F. Kohlrausch, ebenda 50, 355 (1904).

daher rühren, daß jedes Ion nicht eine mittlere Geschwindigkeit von $^1/_2$ cm, beide Ionen zusammen also nicht von 1 cm, sondern tatsächlich eine geringere, etwa V besitzen. Es verhält sich dann: $V:1 = J:96540$. Da aber $J = \frac{\text{Spannungsabfall}}{\text{Widerstand}}$ ist, also hier $= \frac{1}{W}$, und die Lösung 1 Grammäquivalent enthält, so folgt $J = \Lambda$, d. h. $V = \frac{\Lambda}{96540} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$. V ist hier die unter 1 Volt betätigte Summe der Ionengeschwindigkeiten; um die Geschwindigkeit jedes Ions zu erhalten, ist V im Verhältnis $l_K : l_A$ zu teilen. So ergeben sich z. B. bei 18° die Wanderungsgeschwindigkeiten:

$$l_K \text{ für } Na^{\cdot} = 0{,}00045 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \qquad l_A \text{ für } Cl' = 0{,}00067 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$
$$K^{\cdot} = 0{,}00066 \text{ „} \qquad NO_3' = 0{,}00064 \text{ „}$$
$$H^{\cdot} = 0{,}00342 \text{ „} \qquad OH' = 0{,}00180 \text{ „}$$

unter der Spannung von 1 Volt auf 1 cm der Strombahn. Ist die Spannung $= p$ Volt/1 cm, so sind die Geschwindigkeiten $p$mal so groß als obige Werte, was gleichbedeutend damit ist, daß zur Erzielung des Durchtritts einer bestimmten Strommenge durch einen Leiter um so mehr Spannung erforderlich ist, je schneller der Durchtritt erfolgen, je höher die Stromstärke sein soll. Durch besondere Messungen sind diese hier berechneten und, wie man sieht, nicht eben großen Ionengeschwindigkeiten tatsächlich bestätigt gefunden worden.

d) Der Dissoziationsgrad der Elektrolyten und Ostwalds Verdünnungsgesetz.

Betrachten wir einen binären Elektrolyten, z. B. Essigsäure, so herrscht in ihm das Dissoziationsgleichgewicht:

$$C_2H_4O_2 \rightleftarrows H^{\cdot} + C_2H_3O_2' \quad .$$

Bezeichnet c die Konzentration des nicht dissoziierten Anteils, c_1 diejenige jedes der Ionen, so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{c_1^2}{c} = K \quad ,$$

wo K die Dissoziationskonstante bedeutet. Sei φ das Volumen in ccm, in welchem 1 Grammäquivalent gelöst ist, und sei γ der Dissoziationsgrad, so ist $c = \frac{1-\gamma}{\varphi}$ und $c_1 = \frac{\gamma}{\varphi}$, also:

$$\frac{\gamma^2}{\varphi(1-\gamma)} = K \quad .$$

Da nun

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

ist, so folgt:

$$\frac{\Lambda^2}{\varphi(\Lambda_\infty - \Lambda)\Lambda_\infty} = K \quad .$$

Dieses von Ostwald zuerst abgeleitete, als das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz bezeichnete, Gesetz ist durch die auf mehrere Hunderte mäßig dissoziierter organischer Säuren und Basen ausgedehnten Untersuchungen Ostwalds und seiner Schüler in großem Umfange bestätigt worden[1]), indem die

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. phys. Ch. 2, 270 (1888); 3, 170, 241, 369 (1889); P. Walden, ebenda 8, 433 (1891); 10, 563, 638 (1892); W. A. Smith, ebenda 25, 144, 193 (1898); G. Bredig, ebenda 13, 191, 289 (1894) u. a.

nach ermittelten Werte für K bei gegebener Temperatur sich als von der Verdünnung tatsächlich unabhängige Gleichgewichtskonstanten ergaben. Die Konstante K erwies sich nach einer Reihe interessanter Gesetzmäßigkeiten von der Konstitution der untersuchten Säuren abhängig. Doch soll hier auf diese Einzelheiten nicht eingegangen werden.

Sehr wichtig ist es nun aber, daß für Salze sowie für Mineralsäuren und anorganische Basen das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz nicht zutrifft. Falls man auch bei den Ionen dieser Stoffe das einfache Massenwirkungsgesetz, aus welchem es abgeleitet wurde, als gültig ansieht, erklärt man diese Abweichung durch die Annahme, daß die außerdem bei der Herleitung benutzte Formel $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ für diese Stoffe keine genaue Gültigkeit hat. Da, wie wir sahen, die aus der Leitfähigkeit ermittelten Werte von γ ganz allgemein mit denjenigen übereinstimmen, welche aus dem osmotischen Druck für die Elektrolyte abgeleitet werden, so folgt, daß der in den Lösungen der Neutralsalze, der starken Säuren und Basen herrschende Zustand weniger einfach sein muß, als wir bisher zur Deutung der Abweichungen dieser Lösungen von den Gesetzen des osmotischen Druckes glaubten annehmen zu dürfen. Es ist einerseits möglich, daß zwischen Ionen und nicht dissoziierten Molekeln elektrostatische Wirkungen stattfinden, welche aber nur dann sich erheblich bemerkbar machen, wenn verhältnismäßig viel Ionen vorhanden, die Elektrolyte also stark dissoziiert sind. Andererseits kann bei Salzen sehr mannigfache Komplexsalzbildung eintreten; es könnte z. B. analog dem Karnallit $KCl\,MgCl_2\,6\,H_2O$, dessen Lösung sicherlich auch die Ionen $K^{\cdot}$ und $MgCl_3'$ enthält, auch in Chlorkaliumlösungen $K^{\cdot}$ und KCl_2', in Kupfersulphat $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cu(SO_4)_2''$ existieren[1]).

Die Versuche, das Ostwaldsche Gesetz durch eine, andere Potenzen von Λ bzw. Λ_∞ enthaltende Formel zu ersetzen[2]), haben keine ganz befriedigenden Ergebnisse gezeitigt. Auch die vorläufigen Bemühungen, auf Grund der Annahme gegenseitiger elektrischer Beeinflussung von Ionen und Nichtelektrolyten die Theorie über die Zustände in den gedachten Lösungen auszubauen[3]), stehen vielleicht auf zu einseitig physikalischem Standpunkte, haben jedenfalls bisher nur für stark verdünnte Lösungen[4]) experimentelle Bestätigung gefunden, in denen die gedachten Komplexbildungen sehr gering sein müssen.

Man muß sich daher vorläufig darauf beschränken, daß die aus der Leitfähigkeit oder der Gefrierpunktserniedrigung berechneten Dissoziationsgrade von Salzen, anorganischen starken Basen und starken Mineralsäuren nur ungefähre Annäherungen aneinander, und zwar die Leitfähigkeitsmessungen meist etwas zu hohe Werte ergeben. Immerhin kann man aber aus den beobachteten Leitfähigkeiten wenigstens vergleichsweise einige Regeln ableiten, welche für den praktischen Gebrauch nicht unwichtig sind:

1. Die Salze der Alkalien, des Ammoniums, des einwertigen Thaliums und des Silbers sind in äquivalenter Lösung ungefähr gleich — und zwar stets in erheblichem Maße — dissoziiert; in 1,0-normaler Lösung berechnen sich für sie aus dem Leitvermögen zwischen 0,6 und 0,75 liegende Werte des Dissoziationsgrades.

2. Die Salze der alkalischen Erden sind etwas schwächer dissoziiert als die entsprechenden der Alkalimetalle.

3. Die Sulfate und Nitrate von Mg, Zn, Cd, Fe^{II}, Mn, Co, Ni, Cu, Pb, Sn^{II} sind etwa gleich stark, und zwar in normaler Lösung zu etwa 20% dissoziiert.

---

[1] G. Bredig, Zeitschr. phys. Ch. 13, 202 (1894); R. Abegg und St. Labendzinski, Zeitschr. Elektroch. 10, 77 (1904).

[2] M. Rudolphi, Zeitschr. phys. Ch. 17, 385 (1895); J. H. van't Hoff, ebenda 18, 300 (1895); W. D. Bancroft, ebenda 31, 188 (1899).

[3] W. Nernst, ebenda 38, 487 (1901); H. Jahn, ebenda 41, 257 (1902).

[4] H. Jahn, ebenda 50, 129 (1904).

Ganz ähnliches gilt für die Chloride dieser Metalle, nur sind von diesen dasjenige des Zinks und namentlich das des Kadmiums erheblich schwächer dissoziiert als die der übrigen Metalle; Quecksilberchlorid ist fast gar nicht dissoziiert.

4. Die Salze von *Al*, *Cr* und Fe^{III} sind nur in geringem Maße dissoziiert.

5. Von den anorganischen Säuren sind die Halogenwasserstoffsäuren, Salpetersäure, Chlor-, Brom-, Jodsäure, Überchlor- und Überjodsäure bei gleicher Äquivalentkonzentration so weitgehend dissoziiert wie ihre Alkalisalze; etwas geringer ist der Dissoziationsgrad von Schwefelsäure und Phosphorsäure, während Flußsäure nur schwach, Cyanwasserstoffsäure, Kohlensäure, unterchlorige Säure, Schwefelwasserstoff aber außerordentlich wenig dissoziiert sind.

6. Die Essigsäure und ihre Homologen sind in $^1/_1$-normaler Lösung zu nur 0,2 % bis 0,3 % dissoziiert.

7. Unter den Basen sind die Alkalihydrate und Erdalkalihydrate ähnlich weit dissoziiert wie ihre Salze; Ammoniak ist ähnlich wenig dissoziiert wie Essigsäure.

e) Einfluß der Temperatur auf das Leitvermögen der Elektrolyte.

Wie schon mehrfach hervorgehoben, ist für den Betrag des Leitvermögens der Elektrolyte die Temperatur von wesentlicher Bedeutung. Im Gegensatz zu den meisten Leitern erster Klasse wird das Leitvermögen der meisten Elektrolyte durch Temperatursteigerung erhöht, bei sehr niederer Temperatur konvergiert es gegen den Wert Null[1]), während die Metalle ja gerade hier ihren Widerstand fast verlieren. Von sehr niederen Temperaturen abgesehen, ist die Änderung des Leitvermögens mit der Temperatur sehr häufig innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen eine nahezu lineare und kann, wenn man von der Leitfähigkeit bei 18° ausgeht, durch die Formel

$$\varkappa_\vartheta = \varkappa_{18^0}[1 + c(\vartheta - 18^0)]$$

ausgedrückt werden[2]), in welcher c den Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens, dessen Änderung für 1° C, bedeutet. Bei Salzen ist $c = 0{,}020 - 0{,}023$, bei starken Basen 0,019 — 0,020, bei Säuren 0,009 — 0,016 für mittlere Temperaturen, d. h. bei 1° Temperaturänderung erfährt das Leitvermögen eine Änderung um 1—2,3%.

Betrachtet man die Formel

$$\varkappa = \eta\gamma(l_A + l_K) \quad ,$$

so sind hierin sowohl der Dissoziationsgrad γ wie die Ionenbeweglichkeiten Größen, welche durch Temperaturänderung beeinflußt werden können. Da die letzteren bedingt sind durch die der Fortbewegung der Ionen im Lösungsmittel entgegenstehenden Reibungswiderstände, und die innere Reibung der Flüssigkeiten stets mit zunehmender Temperatur abnimmt, die Flüssigkeiten dadurch „flüssiger" werden, so ist verständlich, daß Temperatursteigerung Erhöhung der Ionenbeweglichkeit hervorruft. In der Tat konnte F. Kohlrausch für einwertige Ionen nachweisen, daß jedes Ion einen eigenen Temperaturkoeffizienten seiner Beweglichkeit besitzt, welcher meist für Anionen wie für Kationen zwischen 0,020—0,026 liegt, und nur bei $H^\cdot$ 0,0153, bei OH' 0,0180 beträgt. Dabei ergab sich das Gesetz, daß der Temperaturkoeffizient eine Funktion der Beweglichkeit und um so kleiner ist, je größer diese bei gewöhnlicher Temperatur ist. Dadurch nähern sich mit steigender Temperatur die Werte der Ionenbeweglichkeiten einander, die Überführungszahl nähert sich also, wie oben gesagt, immer mehr an 0,5.

---

1) J. Kunz, Zeitschr. phys. Ch. 42, 591 (1903).

2) C. Déguisne, Dissert. Straßburg 1895; F. Kohlrausch, Berl. Ak.-Ber. 1901, 1026 und 1902, 572.

Der Dissoziationsgrad der Elektrolyte ändert sich mit der Temperatur in verschiedenem Sinne. In einem chemischen Gleichgewichte, wie es ja zwischen Ionen und nichtdissoziierten Molekeln besteht, bewirkt nach einem allgemeinen Gesetze der physikalischen Chemie Temperatursteigerung stets eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des in dem fraglichen Temperaturgebiet endothermen, des Wärme verbrauchenden Vorganges, Temperaturerniedrigung aber zugunsten des exothermen, des Wärme erzeugenden Vorganges. Bei Gasdissoziationen erfolgt nun meist der Zerfall in einfachere Moleküle unter Wärmebindung; er schreitet also vorwärts mit gesteigerter Temperatur. Bei der elektrolytischen Dissoziation wissen wir aber in vielen Fällen[1]), daß gerade der Zerfall in die Ionen Wärme entwickelt. In solchem Falle muß also mit sinkender Temperatur die Dissoziation fortschreiten, während in dem ebenfalls vorkommenden entgegengesetzten Falle die elektrolytische Dissoziation ganz wie die Gasdissoziation mit steigender Temperatur begünstigt wird. Im ersteren Falle ruft also Temperatursteigerung zwei gegeneinander wirkende Einflüsse, Abnahme von γ und Erhöhung von $(l_A + l_K)$ hervor. Bei nicht zu großer Temperatursteigerung tritt der erstere Einfluß gewöhnlich stark zurück. Da aber bei höherer Temperatur der Temperaturkoeffizient von $(l_A + l_K)$ abnehmen kann, γ aber sich fortwährend verkleinert, so kann der Fall eintreten, daß diese Verkleinerung überwiegt und die allerdings seltene Ausnahme vorliegt, daß das Leitvermögen eines Elektrolyten einen negativen Temperaturkoeffizienten erhält, nachdem es vorher auf ein Maximum angestiegen ist. Derartiges ist z. B. bei Lösungen von unterphosphoriger Säure[2]) oberhalb 72° oder bei verdünnten Kupfersulfatlösungen[3]) gegen 100° beobachtet worden.

f) Dissoziation des Wassers.

Bisher wurde von uns das Wasser als ganz unbeteiligt am elektrischen Leitvermögen der wässerigen Lösungen angesehen. Das ist nun nicht ganz genau. Das Wasser hat vielmehr ein freilich sehr geringes Leitvermögen, welches gewöhnlich vernachlässigt werden kann, aber bei den Untersuchungen hochverdünnter oder sehr wenig dissoziierter Elektrolyte nicht mehr außer Betracht bleiben darf. Natürlich hängt das Leitvermögen des Wassers sehr von Spuren von Verunreinigungen ab, welche aus der Luft oder dem Gefäßmaterial stammen. Das reinste bisher dargestellte Wasser dürfte das gewesen sein, an welchem Kohlrausch und Heydweiller[4]) folgende spezifische Leitfähigkeiten feststellten:

bei 0°	18°	25°	34°	50°	
$0{,}01 \cdot 10^{-6}$	$0{,}04 \cdot 10^{-6}$	$0{,}06 \cdot 10^{-6}$	$0{,}09 \cdot 10^{-6}$	$0{,}17 \cdot 10^{-6}$	reziproke Ohm.

Die Leitfähigkeit eines sorgfältig, aber nicht unter Luftabschluß gereinigten Wasser ist etwa 20 mal so groß als diese Beträge.

Als die Ionen des Wassers haben wir $H^{\cdot}$ und OH' anzusehen. Treffen diese, z. B. von einer Säure und einer Basis geliefert, in einer Lösung zusammen, so vereinigen sie sich bis auf die sehr kleine von ihnen übrig bleibende Zahl freier Ionen zu Wasser. Hierin besteht im wesentlichen der Vorgang der Neutralisation starker Basen und Säuren: $H^{\cdot} + X' + M^{\cdot} + OH' = H_2O + X' + M^{\cdot}$.

Es ist für spätere Überlegungen von Wichtigkeit, die Konzentration der freien $H^{\cdot}$ und OH' im Wasser zu kennen. Wäre bei 18° in 1 Liter Wasser 1 Mol desselben, also 18 g, vollständig in seine Ionen gespalten, so wäre in der Formel $\varkappa = \eta\gamma(l_A + l_K)$ zu setzen: $\eta = 0{,}001$, $\gamma = 1$ und $l_A + l_K = 174 + 329{,}8 = 503{,}8$, d. h. es müßte $\varkappa = 503{,}8 \times 10^{-3}$ sein. Da es aber tatsächlich bei 18°

[1]) z. B. aus der Neutralisationswärme von Säuren oder Basen; vgl. Nernst, Theoretische Chemie. 4. Aufl. S. 594 ff. und 642 ff.

[2]) S. Arrhenius, Zeitschr. phys. Ch. 4, 96 (1889); 9, 339 (1892).

[3]) P. Sack, Wiedem. Ann. 43, 212 (1891).

[4]) Wiedem. Ann. 53, 209 (1894).

nur $0{,}038 \times 10^{-6}$ ist, kann η nicht, wie angenommen $= 0{,}001$ sein, sonden $\frac{0{,}038 \cdot 10^{-6}}{503{,}8 \cdot 10^{-8}} \times 0{,}001 = 0{,}75 \cdot 10^{-10}$ sein, d. h. in 1 Liter ist nicht 1 Mol so nur $0{,}75 \cdot 10^{-7}$ Mol Wasser in seine Ionen dissoziiert, d. h. 1 g $H^{\cdot}$ und OH erst in etwa 13 Millionen Liter Wasser von 18^0 vorhanden.

Für das Dissoziationsgleichgewicht $H^{\cdot} + OH' \rightleftarrows H_2O$ verlangt das Mı wirkungsgesetz, daß

$$\frac{c_{H^{\cdot}} \times c_{OH'}}{c_{H_2O}} = K$$

ist. Da nun die Konzentration der Dissoziationsprodukte äußerst klein ist, dadurch c_{H_2O} keine nennenswerte Änderung erfahren; es darf für eine bestiı Temperatur als konstant gelten. Bezeichnen wir das konstante Produkt $K \times$ mit K', so wird

$$c_{H^{\cdot}} \times c_{OH'} = K' \quad .$$

Die Konstante K' bezeichnet man (wie man sieht, nicht ganz streng, dı Ausdruck „Ionenprodukt" richtiger wäre) als Dissoziationskonstante des Wa Da $c_{H^{\cdot}} = c_{OH'}$ je $= 0{,}75 \cdot 10^{-7}$ bei 18^0 ist, wird $K'_{18^0} = 0{,}56 \cdot 10^{-14}$, ähnlich findet man $K'_{25^0} = 1{,}1 \cdot 10^{-14}$.

Kapitel 7.

Die Elektroosmose.[1]

1. Die Gesetze der Elektroosmose.

Neben der Fähigkeit, Ionen gelöster Molekeln durch ein Lösungsmittel zu n, besitzt der elektrische Strom auch die Eigentümlichkeit, auf gewisse gelöste Körper, welche sich in seiner Strombahn befinden, richtend und bed zu wirken. Die Erscheinungen, welche von dieser Betätigung des Stromes rgerufen werden, bezeichnet man als diejenigen der Elektroosmose oder phorese. Sie sind schon 1807 von REUSS beobachtet worden und treten sehr vielen elektrochemischen Prozessen hervor; neuerdings hat man die roosmose in sehr wertvoller Weise auch technisch nutzbar gemacht.

Diese Erscheinung tritt in übersichtlichster Form ein, wenn ein quer zu den nlinien angeordnetes Tondiaphragma den Elektrolyten in zwei Teile trennt, im Anoden- und den im Kathodenraum. Alsdann steigt das Niveau der ng an der Kathode und sinkt an der Anode. Hierdurch wird man an die gänge bei der Osmose erinnert, wobei ebenfalls das Niveau der Lösung steigt, des Wassers aber sinkt. Diese Parallele, welche der Erscheinung den Namen eben hat, ist aber nur eine äußerliche. Denn während das Wesen der eigenten Osmose darin besteht, daß durch die halbdurchlässige Membran Wasser die Lösung dringt und deren osmotischen Druck vermindert, wird bei der ktroosmose die Lösung, im gedachten Falle die des Anodenabteils, als solche n Strome in den Kathodenabteil hinübergetrieben.

Arbeitet man unter gegebenen Bedingungen, also mit einem bestimmten ektrolyten und Diaphragma, und sendet einen Strom von konstanter Stärke rch das Diaphragma, so wird alsbald ein Niveauunterschied zwischen Kathoden- nd Anodenraum hervorgerufen. Derselbe nimmt allmählich zu und bleibt chließlich konstant, wenn die äußeren Umstände nicht verändert werden. Jetzt errscht Gleichgewicht, indem der hydrostatische Druck, welcher vom Kathoden- ach dem Anodenraum wirkt, gerade die Wirkung der Elektroosmose aufhebt. Man kann diese also durch den im Gleichgewicht vorhandenen Niveauunterschied nessen. Dieser sei mit H bezeichnet; er ist, wie zuerst G. WIEDEMANN[2]) festgestellte, proportional der Stromstärke J, dem spezifischen Widerstande der Lösung s und der Dicke des Diaphragmas d, sowie umgekehrt proportional dessen Querschnitt q, also

$$H = k \frac{J \cdot s \cdot d}{q} .$$

Der Ausdruck $\frac{s d}{q}$ ist der Widerstand des mit dem Elektrolyten getränkten Diaphragmas, also $J \frac{s d}{q} = J \cdot W$, er entspricht also dem zwischen beiden Seiten des Diaphragmas herrschenden Spannungsabfall E, d. h.

$$H = k \cdot E .$$

---

[1]) Vgl. das Referat von G. BREDIG, Ber. des V. internat. Kongresses f. angew. Chemie 1903. Bd. IV. S. 643. Zeitschr. Elektroch. 9, 738 (1903).

[2]) Pogg. Ann. 87, 321 (1852).

Der von der Elektroosmose hervorgerufene Druck- und Niveauunterschied zwischen Kathoden- und Anodenraum ist also proportional dem zwischen den beiden Seiten des Diaphragmas herrschenden Spannungsabfalle. Die Stromstärke bestimmt diesen, dazu aber auch die Zeit, in welcher er sich einstellt, indem die in der Zeiteinheit unter gegebenen Umständen durch ein Tondiaphragma gepreßte Flüssigkeitsmenge der Stromintensität proportional ist.

Ein Tondiaphragman ist, wie wir schon sahen, als ein System von vielen Kapillaren anzusehen. Verfolgt man die Erscheinung an einzelnen Kapillaren, wie es zuerst G. Quincke[1]) tat, so kann man sich davon unabhängig machen, daß nur sehr wenig Stoffe sich wie Ton zur Herstellung von Diaphragmen eignen, und die Beziehungen der Stärke der Elektroosmose zu den in der Strombahn befindlichen festen Körpern ermitteln. Durch Benutzung von Kapillaren ergab sich zunächst, daß für eine und dieselbe Kapillare das Gesetz von Wiedemann gilt; bei Kapillaren aus gleichem Material zeigte sich aber weiter, daß die von der Elektroosmose in ihnen bewirkte Steighöhe der Flüssigkeit mit der Größe der von der Flüssigkeit benetzten Röhrenoberfläche wächst. In außerordentlich starkem Maße hängt aber die Erscheinung vom Material der Kapillaren sowie von der Natur der diese berührenden Flüssigkeit ab; durch Wechsel dieser Stoffe kann auch die Bewegungsrichtung umgekehrt werden, jedoch ohne daß die quantitativen Gesetzmäßigkeiten dadurch verändert würden. Es zeigte sich, daß eine wässerige Lösung in einer Silberkapillare nicht so hoch, in einer mit Schellack überzogenen Kapillare aber höher als unter sonst gleichen Bedingungen in einer gläsernen Kapillare steigt, daß auch Alkohol in Glas sich von der Anode nach der Kathode, Terpentinöl aber in umgekehrter Richtung bewegt, letzteres aber in Kapillaren aus Schwefel wieder in der Richtung des positiven Stromes getrieben wird.

Man sieht, es handelt sich hier um eine von der Größe der gegenseitigen Berührungsfläche des festen Körpers und der Flüssigkeit sowie von der Natur beider abhängige Gegeneinanderverschiebung dieser Stoffe. In den vorgedachten Fällen sind das Diaphragma oder die Kapillaren an den ihnen erteilten Ort gebunden, der Strom kann sie von ihm nicht entfernen. Denkt man sich nun aber das Diaphragma oder die Kapillaren zu einem feinen Pulver zerkleinert, welches in der Flüssigkeit schwebt, so wird unter dem Einfluß eines Potentialgefälles wiederum die relative Verschiebung der Flüssigkeit gegen den festen Körper stattfinden. Nur wird hier die erstere sich nicht auf einer Seite des letzteren aufstauen können, sondern durch die Schwere alsbald daran verhindert werden, und es wird der Einfluß des Potentialgefälles darin sich bemerkbar machen, daß der feste Körper von der Flüssigkeit sich zu trennen strebt. Bewegte diese sich vorher nach der Kathode, so wird nun der feinverteilte, feste Körper nach der Anode gedrängt werden und umgekehrt. Die lange bekannte Erscheinung, daß unter dem Einfluß eines Potentialgefälles eine Suspension feiner, fester Teilchen in einer Flüssigkeit an der einen Elektrode sich klärt, an der anderen sich verdichtet und in wässeriger Lösung letzteres zumeist an der Anode erfolgt, tritt damit in engste Beziehung zur elektrischen Endosmose.

In der Tat konnte Quincke auch feststellen, daß feinverteilter Ton in Wasser nach der Anode sich bewegt wie die verschiedensten anderen Körper, u. a. auch feinverteilte Metalle, daß in Terpentinöl aber solche Suspensionen zur Kathode getrieben werden, und nur der Schwefel hier zur Anode sich begibt.

Quantitativ ist hier wiederum der Druck, mit welchem Flüssigkeit und fester Körper gegeneinander bewegt werden, dem Spannungsabfall proportional, und dieser wird offenbar eine um so stärker treibende Kraft ausüben, je kleiner der Weg ist, über welchen er wirkt. Um also durch Elektroosmose möglichst starke

[1]) Pogg. Ann. 113, 574 (1861).

iumliche Verschiebungen suspensierter Stoffe hervorzubringen, wird man auf die ängeneinheit der Strombahn ein möglichst großes Spannungsgefälle zu erzeugen, er stromleitenden Flüssigkeit einen hohen Widerstand zu erteilen haben. Während man für elektrolytische, lediglich den Spannungsabfall an den Elekroden benutzende Wirkungen den Spannungsabfall in der Lösung tunlichst zu ermindern sucht, werden also zur Durchführung der Elektroosmose gerade die entgegengesetzten Bedingungen, hoher Spannungsabfall im Elektrolyten, günstig sein. Hierbei ist freilich zu bedenken, daß auch hohe Stromstärke eine stärkere Osmose bewirkt, der Widerstand also zur Erzielung möglichst günstiger Wirkungen nicht beliebig gesteigert werden darf.

Für die Elektroosmose ist natürlich Stromdurchgang durch die Lösung erforderlich; sie wird daher stets von elektrolytischen Erscheinungen an den Elektroden und von Ionenwanderungen begleitet sein. Sie hängt aber nicht wie diese vom Faradayschen Gesetz ab, sondern unterliegt besonderen Beeinflussungen durch die Stromstärke. Die in der Zeiteinheit von der Elektroosmose in bestimmter Richtung beförderten und schließlich an den Elektroden sich besonders anhäufenden und daher zur Abscheidung gelangenden Substanzmengen sind zwar um so höhere, je größer die Stromstärke ist. Aber zwischen letzterer und dem Äquivalentgewicht dieser Substanzen besteht durchaus nicht die vom Faradayschen Gesetz verlangte Beziehung, sondern es herrschen ganz eigenartige, scheinbar sehr verwickelte und noch gar nicht genau erkannte Beziehungen zwischen der Stromstärke und den elektroosmotisch beförderten und abgeschiedenen Stoffmengen.

Zur Erklärung der Elektroosmose nahm QUINCKE an, daß in irgend einem heterogenen System, also bei einer gegen einen festen oder gasförmigen Körper oder gegen eine zweite Flüssigkeit angrenzenden Flüssigkeit, die beiden sich berührenden Bestandteile des Systems an ihrer Grenzfläche sich gegenseitig elektrisch laden. Gelangt nun ein solches System in ein elektrisches Potentialgefälle, so werden elektrostatische Wirkungen eintreten, es wird der positiv geladene Teil des Systems in der Richtung des positiven, der negativ geladene Teil in der Richtung des negativen Stromes bewegt werden, somit werden beide auseinandertreten und sich gegeneinander bewegen, ganz wie die Ionen eines Salzes es unter einem Potentialgefälle tun. Später hat v. HELMHOLTZ[1]) gezeigt, daß unter solcher Annahme die Tatsachen auch in ihren quantitativen Beziehungen zu den Stromgrößen zu übersehen sind.

Die beiden besprochenen Erscheinungsformen der Elektroosmose erfahren dann folgende Beleuchtung: Ist z. B. ein Tondiaphragma in einer wässerigen Lösung in eine Strombahn eingeschaltet, so lädt sich das Diaphragma negativ, die wässerige Lösung aber positiv, da wo sich beide berühren, also vor allem in den Porenkanälen im Diaphragma. Unter dem Einfluß des positiven Stromes kann hier die Flüssigkeit ihren Platz verlassen und in dessen Richtung sich nach der Kathode bewegen, während das an seinen Platz gebundene Diaphragma der Wirkung des negativen Stromes nicht nachgeben kann, dagegen ein Anstauen der Flüssigkeit auf der Kathodenseite erlaubt. Unter dem hierdurch hervorgerufenen hydrostatischen Druck fließt Flüssigkeit dauernd vom Kathodenraum nach dem Anodenraum zurück, und zwar findet diese Bewegung in der Mitte der Poren statt, während an deren Wänden die Lösung durch das Potentialgefälle im entgegengesetzten Sinne bewegt wird. Je größer nun dieses Gefälle im Diaphragma ist, mit um so größerer Kraft wird diese Bewegung stattfinden, um so mehr muß auch der hydrostatische Druck im Kathodenraum steigen, um den elektrostatischen Druck zu kompensieren. Daß diese Erscheinungen in anderen Fällen ihrem Betrage nach von der Größe und Richtung des an der Grenzfläche des gedachten heterogenen Systems eintretenden elektrischen Spannungsunter-

[1]) Wiedem. Ann. 7, 337 (1877).

schiedes beeinflußt sind, und daß die sich ladenden Stoffmengen wiederum von der Ausdehnung dieser Grenzfläche abhängen müssen, ist selbstverständlich.

Denken wir uns nun feinverteilten Ton in einer wässerigen Flüssigkeit suspendiert, so steht nichts mehr dem entgegen, daß die elektrisch entgegengesetzt sich ladenden Teile unter dem Einfluß eines Potentialgefälles sich auseinander bewegen. Dann wird die wässerige Flüssigkeit wieder nach der Kathode, der Ton aber nach der Anode sich bewegen. Da aber das Wasser sich bei dieser Anordnung dort nicht aufstauen kann, wird die Wirkung nur darin bestehen, daß die trübe Flüssigkeit sich an der Kathode klärt, und der Ton sich um die Anode anhäuft und insbesondere sich auf dieser niederschlägt.

Umgekehrt werden nun auch durch Bewegung einer wässerigen Lösung durch ein Diaphragma hindurch dauernd am Ton positiv sich ladende Teilchen unter dem Druck des Wassers fortgeführt: verbindet man jetzt die beiden Seiten des Diaphragmas durch einen Schließungsdraht, so muß in diesem ein Strom von der Ausflußseite des Wassers nach der Eintrittsseite fließen. Diese Diaphragmenströme hat schon QUINCKE beobachtet[1]). Ihnen analog sind Ströme, welche dadurch entstehen, daß man eine feine Suspension unter der Schwere durch eine Flüssigkeit, z. B. feine Metallpulver durch eine verdünnte Salzlösung, hindurchfallen läßt. Laden sich hier die Metallteilchen negativ, so nehmen sie negative Ladungen mit sich, im Wasser, von dem sie sich entfernen, positive zurücklassend, der Strom wird also der Fallrichtung des Metalles entgegenfließen, wie es vorliegenden Beobachtungen entspricht.

Erlaubt also die Theorie, die Erscheinungen weitgehend zu überblicken, so gibt sie doch keine Auskunft auf die Frage, woher denn nun der hier angenommene elektrische Gegensatz an der Grenze eines heterogenen Systems eigentlich stammt, dessen von der stofflichen Natur der sich berührenden Körper im höchsten Maße abhängige Größe und Richtung ja für den Verlauf der Erscheinungen ausschlaggebend ist. Diese Frage kann auch zurzeit noch nicht beantwortet werden; aber man hat empirisch gewisse Regelmäßigkeiten festgestellt und das Auftreten jenes elektrischen Gegensatzes mit anderen Erscheinungen in Zusammenhang bringen können.

A. COEHN[2]) hat Beziehungen zwischen dem Sinne der gegenseitigen Ladung der Stoffe und deren Dielektrizitätskonstanten festgestellt. Unter der Dielektrizitätskonstante verstehen wir eine Größe, welche zur Kennzeichnung des elektrischen Verhaltens der Isolatoren oder der Dielektrika dient. Denken wir uns eine Anzahl solcher Stoffe in Form gleich großer, plattenförmiger Schichten von gleicher Dicke gebracht, und stellen wir Kondensatoren her, indem wir die gedachten Platten auf beiden Seiten mit Metallbelegungen versehen, und der einen von ihnen elektrische Ladungen zuführen, während die andere zur Erde abgeleitet ist, so wird ein Körper ein um so besseres Dielektrikum sein, je mehr die Ladungen der ersteren Belegung erhöht werden können, je größer also die Kapazität des Kondensators werden kann, bis zwischen seinen Belegungen eine bestimmte Spannungsdifferenz vorhanden ist. Setzen wir die unter gegebenen Bedingungen aufzunehmende Ladung des Kondensators = 1, wenn das Dielektrikum aus Luft besteht, so sind die für andere Dielektrika unter gleichen Umständen sich ergebenden Höchstladungen deren Dielektrizitätskonstanten. Zu ihrer Messung hat W. NERNST[3]) ein sehr bequemes und genaues Verfahren ausgearbeitet, auf welches hier verwiesen sei; nur die für einige flüssige und feste Körper ermittelten Werte von Dielektrizitätskonstanten seien angeführt.

---

[1]) Pogg. Ann. 107, 1 (1859); 110, 38 (1860).

[2]) Wiedem. Ann. 64, 217 (1898); vgl. auch ebenda 66, 1191 (1898) und A. HEYDWEILER, ebenda 66, 535.

[3]) Zeitschr. physik. Ch. 14, 626 (1894); ein anderes ebenfalls recht bequemes und genaues Verfahren rührt von P. DRUDE her, Zeitschr. phys. Ch. 23, 267 (1897).

Flüssigkeiten (18°)		Feste Stoffe	
Wasser	80	Diamant über	6,2
Methylalkohol	32	Topas	6,56
Äthylalkohol	26,1	Bergkristall	4,5
Anilin	7,3	Kalkspat	8—8,5
Chloroform	5,0	Glimmer	4—8
Äther	4,35	Glas	4—7
Schwefelkohlenstoff	2,58	Schellack	2,8—3,7
Benzol	2,29	Schwefel	2—4
Terpentinöl	2,23	Hartgummi	2—3

Die von Coehn empirisch gefundene Regelmäßigkeit ist nun diese: Stoffe a höherer Dielektrizitätskonstante laden sich positiv bei der Berührung mit offen von niederer Dielektrizitätskonstante.

Angesichts der außerordentlich hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers, dche überhaupt nur noch von der der Blausäure und von der des Wasserstoffperoxyds übertroffen wird, ist danach klar, daß im Wasser sehr viele Suspensen nach der Anode wandern, während in dem eine nur geringe Dielektrizitätsnstante zeigenden Terpentinöl das Gegenteil stattfindet.

2. Das Verhalten kolloïdaler Lösungen zum elektrischen Strom.

In sehr ausgedehntem Maße treten die Erscheinungen der Elektroosmose i den sogenannten kolloïdalen Lösungen oder Pseudolösungen hervor. an kann viele Metalle, ferner schwer lösliche Metall- und Nichtmetalloxyde, ifide[1]), ferner organische Farbstoffe, Stärke, Gummi, Leim, Eiweißkörper usf. einer dem Augenschein nach homogenen Lösung halten. Doch zeigen in lchen diese Körper, daß ihnen die wichtigste Eigenschaft der eigentlich gelösten irper, der osmotische Druck, die Diffusionsfähigkeit, ganz oder so gut wie ganz hlt, so daß sie von den eigentlichen gelösten Körpern durch Dialyse, d. h. inlge ihrer Unfähigkeit, gleich jenen durch die Poren von Pergamentpapier in asser hinein zu diffundieren, getrennt werden können.

Daß es sich in solchen Lösungen nur um scheinbar homogene, tatsächlich er heterogene Systeme handelt, lehrt vor allem die optische Untersuchung[2]) r kolloidalen Lösungen sowie die Tatsache, daß z. B. die kolloïdalen Lösungen r Metalle, welche gewöhnlich durch vorsichtige chemische Reduktion von verinnten Metallsalzlösungen bereitet werden, nach Bredig[3]) ebensogut durch Zerinbung der Metalle in Wasser herzustellen sind, wenn man einen Lichtbogen n etwa 30 Volt zwischen zwei Drähten z. B. aus Platin oder Gold, unter asser überschlagen läßt.

Bringt man nun kolloïdale wässerige Lösungen in ein Spannungsgefälle, so nterliegen sie ganz wie gröbere Suspensionen der Elektroosmose[4]), welche hier, mal infolge der Kleinheit der suspendierten Teilchen und der dadurch für das ftreten von Ladungen verfügbaren großen Fläche, besonders leicht recht stark ervortritt. Es werden nun die einen Kolloïde vom Strom nach der Anode trieben und scheiden sich hier aus, teils als Pulver, wie die Metalle, teils als allerte wie die Kieselsäure, andere Kolloïde wandern nach der Kathode und heiden sich auf dieser ab. Als Körper der ersten Art, als negative Kolloïde,

---

[1]) Vgl. A. Lottermoser, Anorganische Kolloïde, Stuttgart bei Encke. Literaturübersicht ner: A. Müller, Zeitschr. anorg. Ch. 39, 122 (1904).

[2]) S. E. Linder und H. Picton, Journ. Chem. Soc. 61, 160 (1892); G. Bredig, Zeitschr. ew. Chemie 1898, 951. H. Siedentopf und R. Zsigmondy, Drud. Ann. 10, 1 (1903).

[3]) Zeitschr. Elektroch. 4, 514 (1898).

[4]) A. Coehn, Zeitschr. Elektroch. 4, 63 (1897); R. Zsigmondy, Lieb. Ann. 301, 29 (1899).

erweisen sich die Metalle, Metallsulfide, Kieselsäure, Tannin, Stärke, Gelatine, Karamel, Indigo, während Eisenhydroxyd, Kadmiumhydroxyd, Methylviolett, Hofmanns Violett, Magdalarot, Hämoglobin der Kathode zuwandern, positive Kolloïde bilden.

Der in ihrer Wanderungsrichtung sich zeigende Gegensatz beider Kolloïdarten tritt nun auch in mancher anderen Hinsicht hervor. Alle Kolloïde haben die Eigenschaft gemeinsam, aus ihren kolloïdalen Lösungen, welche schon GRAHAM als Hydrosole bezeichnete, durch Elektrolytzusätze abgeschieden zu werden, bald als Pulver oder Flocken, bald als Gallerte, teils ferner in einer nach Entfernung des fällenden Körpers wieder kolloïdal löslichen Fällung, als Hydrogel, teils als unlöslicher Niederschlag (umkehrbare und nichtumkehrbare Fällung). Die Konzentration, welche ein Elektrolyt in einer kolloïdalen Lösung annehmen muß, um eine für das Auge wahrnehmbare Ausscheidung hervorzurufen, ist nach der Art des Kolloïds sowie nach der Art des Elektrolyten eine außerordentlich verschiedene und ist um so geringer, je unbeständiger das Kolloïd ist.

Die einzelnen Kolloïde zeigen nun einen sehr verschiedenen Grad von Beständigkeit; manche sind überhaupt nur schwer und dann nur mittels konzentrierter Salzlösungen fällbar, wie Gelatine, Gummi arabicum, Stärke, andere dagegen sind schon gegen sehr verdünnte Salzlösungen empfindlich, wie Eisenhydroxyd, Arsensulfid, Gold. Zwischen beiden Arten besteht ein sehr weiter Zwischenraum. Wenngleich in diesem eine Anzahl Zwischenglieder existieren, wie Kieselsäure oder die Fermente, so kann man doch die gedachten Gruppen als stabile und instabile Kolloïde voneinander unterscheiden.

Für den Einfluß der Natur des Elektrolyten gelten nun folgende Gesetzmäßigkeiten [1]:

1. Positive Kolloïde werden sehr viel leichter durch einsäurige Basen, wie $NaOH$, nur schwer aber durch einbasige Säuren, wie HCl, gefällt; negative Kolloïde verhalten sich umgekehrt.

Der günstige Einfluß der Säuren bzw. Basen äußert sich sogar so weit, daß ein als Hydrogel abgeschiedenes positives Kolloïd, wie Eisenhydroxyd, durch eine Spur Salzsäure, ein negatives Kolloïd, wie Kieselsäure, durch eine Spur Natronlauge wieder verflüssigt werden kann, daß diese Stoffe also die Beständigkeit der Kolloïde nicht nur nicht vermindern sondern vielmehr begünstigen. So fand auch BREDIG [2], daß seine durch Zerstäubung hergestellten Gold- oder Platinlösungen, also negative Kolloïde, beständiger waren, wenn sie in sehr verdünnter Kalilösung als wenn sie in reinem Wasser hergestellt wurden.

Besonders interessant ist in dieser Hinsicht das Eiweiß: es kann sowohl durch etwas Natronlauge wie durch ein wenig Salzsäure verflüssigt werden; in der ersteren Lösung aber wird es zur Anode, in der letzteren aber zur Kathode getrieben [3]. Dazwischen muß natürlich ein Punkt bestehen, an welchem unter einem Potentialgefälle das Eiweiß sich nicht bewegt. Auch viele mit dem Auge als solche erkennbare Suspensionen, z. B. Nickeloxyd, Zinkoxyd, Zinkkarbonat, Kupferoxyd, violettes Chromchlorid u. a. wandern unter einem Potentialgefälle in entgegengesetzter Richtung je nachdem man dem Wasser eine ganz schwach alkalische oder ganz schwach saure Reaktion erteilt [4].

---

[1] H. SCHULTZE, Journ. prakt. Ch. 25, 431 (1882); E. v. MEYER und A. LOTTERMOSER, Journ. prakt. Ch. 56, 247 (1897); S. E. LINDER und H. PICTON, Journ. Chem. Soc. 67, 63 (1895); W. B. HARDY, Zeitschr. physik. Ch. 33, 385 (1900); H. FREUNDLICH, ebenda 44, 129 (1903); J. BILLITZER, ebenda 45, 307 (1903); V. HENRY, A. MAYER und STODEL, Compt. rend. de la Soc. de Biologie 55, 1613, 1666 (1903); W. BILTZ, Ber. d. D. chem. Ges. 37, 1095 (1904) und Gött. Nachr. 1904, 157.

[2] Anorganische Fermente, Leipzig bei Engelmann, S. 24 u. ff.

[3] W. B. HARDY, a. a. O. 387; Ähnliches liegt vielleicht auch bei der Kieselsäure vor, vgl. E. JORDIS und E. H. KANTER, Zeitschr. anorg. Ch. 35, 16 (1893).

[4] J. PERRIN, Compt. rend. 136, 1441; 137, 513 (1903) und Journ. Chim. Phys. 2, 601 (1904).

Wir dürfen nach alledem ein Hydrosol als ein elektrisches Gleichgewicht einer sehr feinen Suspension mit einer verdünnten Lösung eines geeigneten Elektrolyten betrachten [1]).

2. Wirken Salze fällend, so ist gegenüber positiven Kolloïden das Anion, gegenüber negativen Kolloïden das Kation der Salze wesentlich bestimmend. Die Ionen mit derselben Ladungsart haben eine sehr verschieden starke fällende Wirkung, welche vor allem von ihrer Wertigkeit abhängt und außerordentlich stark mit dieser steigt; das Salz eines dreiwertigen Metalls oder Säurerestes wirkt etwa 1000 bis 1500 mal so stark wie dasjenige eines einwertigen Metalles oder Säurerestes. Es sind daher positive Kolloïde besonders empfindlich z. B. gegen zitronensaure Salze, negative gegen Aluminiumsalze.

Bei mehrbasischen Säuren oder Basen kann die Wirkung des mehrwertigen Ions vorwalten, und die für die analogen einwertigen Verbindungen geltenden, unter 1. angeführten Beziehungen verdecken: Schwefelsäure oder Zitronensäure fällen Eisenhydroxyd, Baryumhydrat Silberkolloïd.

Diese Wirkung der Salze beruht nun darauf, daß sie das elektrostatische Gleichgewicht der Hydrosole stören. Sie können dies durch chemische Beeinflussung der suspendierten Stoffe wie durch Änderung des elektrischen Verhaltens der Lösungen tun. Da Kolloïde bei ihrer Ausfällung stets durch eine sehr eigenartige, ihrer Natur nach noch nicht ganz klargelegte Wirkung auch leicht lösliche Elektrolyte mit sich niederreißen, und daher z. B. das elektrische Leitvermögen der Lösungen, in denen sie sich niederschlagen, vermindern [2]), so sind die aus kolloïdalen Lösungen erhaltenen Niederschläge meist nicht rein [3]). Schlüsse aus der Zusammensetzung derartiger Fällungen auf die Natur der in den Hydrosolen suspendiert vorhandenen Stoffe, bzw. auf deren chemische Veränderungen sind daher unsicher.

Daß vorhandene Ionenladungen das elektrische Verhalten eines Lösungsmittels erheblich ändern müssen, liegt auf der Hand. Hierin dürfte vor allem der Grund liegen, daß Nichtelektrolyte im allgemeinen nicht oder nur verhältnismäßig sehr schwach fällend auf Hydrosole wirken. Andererseits kann man auch ohne Elektrolytzusatz das elektrische Verhalten verschiedener Dielektrika verändern, und zwar wirken in dieser Hinsicht Radiumstrahlen ebenso wie auf Luft, auch auf andere Dielektrika ein [4]). Demgemäß werden auch Kolloïde durch die β-Radiumstrahlung gefällt, doch tritt auch hier wieder in sehr interessanter Weise der Gegensatz von beiden Arten der Kolloïde hervor, indem nur die positiven Kolloïde durch jene, negative Elektronen vorstellende Strahlung gefällt werden, nicht aber negative Kolloïde [5]).

3. Entgegengesetzt geartete Kolloïde von etwa gleicher Größenordnung der Stabilität fällen sich meistens gegenseitig. Ein beständiges Kolloïd der einen Art macht oft ein unbeständiges der gleichen Art beständiger, dagegen, in kleiner Menge zugesetzt, ein solches der entgegengesetzten Art zunächst weniger beständig, in reichlicherer Menge zugefügt, aber wiederum beständiger. Man kann also z. B. einerseits Gold durch Zirkonoxyd, Antimonsulfid durch Thoriumoxyd, Silber durch Eisenhydroxyd ausfällen, andererseits durch genügenden Zusatz von Gelatine oder Gummi arabicum jedes Kolloïd erheblich beständig machen; für das elektrische Verhalten ist dann stets das beständige Kolloïd ausschlaggebend.

4. Die Einwirkung der Elektrolyte auf Kolloïde beginnt nicht erst dann, wenn momentan eine dem Auge bemerkbare Trübung erscheint. Auch schon

[1]) Vgl. auch E. Jordis, Zeitschr. Elektroch. 10, 509 (1904), welcher freilich eine chemische Bindung zwischen Kolloïd und begleitendem Elektrolyt annimmt.

[2]) V. Henry a. a. O.

[3]) Vgl. Jordis und Kanter a. a. O.; Duclaux, Compt. rend. 138, 144, 571, 809 (1904); vgl. A. Lottermoser, Journ. prakt. Ch. 68, 357 (1903).

[4]) A. Becker, Drud. Ann. 12, 124 (1903).

[5]) V. Henri und A. Mayer, Compt. rend. 138, 521 (1904).

vorher wirkt der Elektrolyt ein, und zwar stetig stärker mit wachsender Konzentration. Die Wirkung besteht in einer Verdichtung der Suspension, einer Vergrößerung der einzelnen suspendierten Teilchen. Diese Veränderungen erfordern oft Zeit; der Eintritt momentaner, sichtbarer Trübung ist daher das Ergebnis recht mannigfacher Einflüsse. Das Hydrosol der Kieselsäure wird vor dem Gerinnen immer zähflüssiger, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren; die auf starker Oberflächenentwicklung beruhenden Enzymwirkungen erfahren oft durch Elektrolytzusätze allmähliche Abschwächungen; kolloïdale Metalle ändern auf vorsichtig gesteigerten Elektrolytzusatz ihre Farbe: die zunächst roten kolloïdalen Goldlösungen werden z. B. unter geeigneten Bedingungen blau, ehe sie Fällung erleiden[1]).

Es stehen also sehr mannigfache Erscheinungen mit dem elektrischen Gegensatz zwischen den Kolloïden und einer wässerigen Lösung in enger Beziehung und können ihrerseits wohl auch in der weiteren Entwicklung der Forschung zur Aufklärung der Natur dieses elektrostatischen Gegensatzes förderlich sein.

3. Nutzanwendung der Elektroosmose.

Es lassen sich nun manche nützlichen Folgerungen aus den erkannten Gesetzmäßigkeiten ziehen: Die hohe physiologische Bedeutung derselben, welche darin liegt, daß im tierischen und pflanzlichen Organismus die Kolloïde überwiegen — die Blutkörperchen sind ebenso wie das Protoplasma in Gestalt kolloïdaler Lösungen vorhanden —, kann hier nur gestreift werden[2]).

Dagegen sei einer technischen Nutzanwendung gedacht. Daß zwischen kolloïdalen Lösungen und gröberen Suspensionen nur graduelle Unterschiede bestehen können, liegt auf der Hand. Den Ton erkannten wir in wässeriger Suspension als negativ; die Beständigkeit seiner Suspensionen wird daher durch starke Säuren beeinträchtigt, durch einsäurige Alkalien von mäßiger Konzentration erhöht werden. Eine gegebene Wassermenge wird also einen Ton um so inniger durchdringen, einen um so weniger zähen, flüssigeren Brei geben, je mehr ihr durch einen kleinen Alkalizusatz die größte Fähigkeit gegeben ist, Ton suspendiert zu halten. Darauf beruht das etwa seit 1895 im großen Maßstabe angewandte Verfahren, den bis dahin stets nur unmittelbar oder mittelbar mit der Hand formbaren Ton gießbar zu machen. Rührt man plastischen Ton (z. B. Löthhainer Steingutton) mit einem etwa 0,5 % Soda enthaltenden Wasser an, so kann man ihn mit so wenig desselben dünnflüssig machen, daß nach dem Eingießen in Gipsformen, die an deren Wänden eintrocknenden und fest werdenden Tonmassen dabei nicht mehr zerreißen, während an reinem oder kohlensäurehaltigem Wasser zur Erreichung gleicher Dünnflüssigkeit so viel verbraucht wird, daß beim Eintrocknen das Zerreißen der Masse unvermeidlich ist.

Aber auch die Elektroosmose selbst hat in der jüngsten Zeit angefangen, sich als sehr wertvoll für verschiedene technische Anwendungen zu erweisen. Man könnte zunächst daran denken, sie zur Trennung feiner Suspensionen vom Wasser zu benutzen. Es gibt viele Körper, welche auch unter Druck nur unvollkommen durch Filtration von Wasser, in dem sie verteilt sind, getrennt werden können. Schon das Abscheiden eines noch recht weichen Tonbreies durch Filtration von Aufschlemmungen hoch plastischer Tone ist nur schwer durchzuführen; Alizarin und ähnliche Farbstoffe kommen als „Paste", d. h. als wässeriger Brei in den Handel, weil eine weitere Trocknung durch Filtration

[1]) Vgl. z. B. A. Gutbier und F. Resenschenk, Zeitschr. anorg. Ch. 39, 112 (1904).

[2]) Vgl. auch die Diskussion über die gegenseitigen Beziehungen von Toxinen und Antitoxinen, Zeitschr. Elektroch. 10, 668 ff. (1904); sowie J. Bechold, Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 385 (1904); M. Neisser und Friedemann, Münch. med. Wochenschr. 1903 Nr. 11. 1904 Nr. 19; J. Billitzer, Wiener Akad. 113, 1159 (1904).

nisch nicht durchführbar ist. Der Grund dieser Schwierigkeiten dürfte wohl den zwischen Suspension und Flüssigkeit bestehenden erheblichen elektrochen Anziehungen bestehen. Man kann nun in der Tat gerade in den meisten Fällen sehr leicht mit Hilfe der Elektroosmose eine Trocknung herbeien: wenn man z. B. Alizarinpaste im möglichst schlecht leitendem Wasser etwa em Spannungsgefälle von 75 Volt aussetzt[1]), wodurch an einer Zinkanode als-ld aus dem vorher dünnflüssigen Schlamm eine dicke, sehr viel wasserärmere mpakte Schicht von Alizarin sich fest niederschlägt. In dieser Gestalt ist das fahren freilich noch nicht brauchbar, da die gleichzeitige Elektrolyse hier Zink löst. Würde man eine unlösliche Anode anwenden, so würde die hier auftende Gasentwickelung das Absetzen des feinpulverigen Niederschlags stören. e technische Verwertung der Elektroosmose wird in diesem Falle erst nach erwindung dieser Schwierigkeiten eintreten können.

Dagegen ist das Problem schon vollständig gelöst für die Trocknung in der tur vorkommender breiförmiger Körper, welche überhaupt nicht filtrierbar d. Als Typus kann hier der Torfbrei gelten, welcher als zäher Schlamm mit —90 % Wasser an vielen Orten, z. B. in Ostpreußen, Bayern, Irland, in sehr oßen Massen vorkommt. Seine Entwässerung durch Abpressen oder Zentrigieren ist undurchführbar, da sehr bald an der Stelle des Wasseraustritts der rf unter dem auf ihn ausgeübten Druck eine undurchlässige, etwa kautschukige Schicht bildet. Wollte man ihn durch Abdampfen entwässern etwa bis f 50 % Wasser, so würden auf 1 kg Torf von 90 % Wasser 493 Kilogrammlorien nötig sein. Würde nun der Torf an der Luft bis auf 20 % Wasser ckner, was leicht geschieht, und dabei — günstig gerechnet — ein Material n 4500 Cal. Brennwert pro kg geben, so würde man 0,12 kg Endprodukt genen, welches 540 Kilogrammkalorien liefern könnte. Es wäre also auch das ocknen durch Verdampfen ganz unrentabel. Deshalb waren alle als Brei vorgenden Torfmassen bis vor kurzem ganz unverwertbar. Hier hat nun die ektroosmose erfolgreich eingegriffen. Bringt man nämlich Torfbrei zwischen e netzartig durchbrochene Kathode und eine im wesentlichen massive Anodente und legt an die Elektroden eine der geringen Leitfähigkeit des Torfbreis tsprechende höhere Spannung an, so wird, wie Graf B. SCHWERIN[2]) gefunden hat, bald der Torf von der Kathode fort nach der Anode getrieben, und das von n verlassene Wasser fließt ab, während an der Anode eine feste Kruste sehr sserarmen Torfes entsteht. Deren Ausbildung wird dank der Zähigkeit des Torfes rch die elektrolytische Gasentwicklung nicht gestört. Da aber die Masse folge der so erreichten starken Entwässerung erheblich schwindet, würde sie ld von der Anode sich loslösen, und dies würde zur Schwächung bzw. Unterechung des Stromes führen, wenn man nicht häufiger durch einen gelinden ruck die Anode immer wieder auf den Tonbrei andrückt. Dieses Verfahren ; außerordentlich wirksam; unter 72 Volt lassen sich im Laboratoriumsversuch B. mit 2,2 Ampere aus einer Torfbreischicht von 1500 qcm Grundfläche und cm Höhe in $^1/_2$ Stunde etwa 2 l Wasser abscheiden, d. h. etwa 6000 mal so el Wasser, als die gleiche Strommenge elektrolytisch zu zersetzen vermag. Man eibt praktisch die Entwässerung durch Elektroosmose so weit, daß 50—60 % es im Torf vorhandenen Wassers entfernt werden. Das Produkt der Elektromose enthält noch 60—65 % Wasser; es bildet aber feste, gut zusammenngende Platten, welche nun leicht durch Lufttrocknung bis auf etwa 20—25 % n entwässern sind und ein sehr schwefelarmes Brennmaterial von 4000—4500 Cal. Brennwert pro kg geben. Da unter günstigen Umständen 1 kg fertiger Ware zu einer Herstellung, soweit die Elektroosmose in Frage kommt, etwa 60 Wattunden = 51 Kilogrammkalorien braucht, so ist das Verfahren ein außerordent-

[1]) Graf B. SCHWERIN, Zeitschr. Elektrotech. 9, 739 (1903).
[2]) D. R. P. 124509, 124510, 128085, 131932, 150069.

lich ökonomisches und vorteilhaftes und wird bereits in größerem Umfange technisch betrieben.

Ähnlich wie Torf kann man auch den gallertartigen Seeschlick durch Elektroosmose trocknen und gewinnt so aus einem sonst nicht verwertbaren Stoffe ein Ausgangsmaterial zur Ammoniakbereitung. Handelt es sich darum, den Saft von Rübenschnitzeln zu gewinnen, so kann man auch diese mittels Elektroosmose behandeln; an der Kathode läuft dann die in der Rübe vorhandene Zuckerlösung ab. Gegenüber den bestehenden Verfahren der Zuckergewinnung scheint aber dieses Verfahren durch den Bedarf an elektrischer Energie zur Zeit noch zu teuer zu sein.

Eine weitere Anwendung versucht man seit lange, aber bisher ohne sicheren Erfolg, der Elektroosmose in der Gerberei zu geben. Der Prozeß des Gerbens, der Lederbildung, beruht nach den wohlbegründeten Überlegungen von TH. KÖRNER[1]) auf einer gegenseitigen Durchdringung zweier Kolloïde, des Gerbstoffs und der gequellten Hautteilchen. Ein in einer Gerbstoffauflösung erzeugtes Potentialgefälle kann einerseits den Gerbstoff aus der Lösung nach den Häuten hintreiben, andererseits aber auch die Gegeneinanderverschiebung und damit die gegenseitige Durchdringung der beiden sich vermutlich fällenden Kolloïde (vgl. oben Gesetzmäßigkeit 3) beschleunigen[2]). Durch Elektroosmose ist also eine sehr erhebliche Beschleunigung des Gerbprozesses möglich[3]). Im einzelnen sind die Erfahrungen auf diesem Gebiete noch sehr widerspruchsvoll. Die Fortentwicklung der Theorie des Gerbeprozesses wird sicherlich auch die Bedeutung der Elektroosmose für diesen Vorgang klarstellen und der Praxis zeigen, in welcher Weise und in welchem Umfange das große Gewerbe der Lederfabrikation von der Anwendung des elektrischen Stromes für sich Nutzen ziehen kann.

---

[1]) Beiträge zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei, I—III (1899 bis 1903) Freiberg bei CRAZ und GERLACH. Siehe auch: Handbuch der angew. physikal. Chemie; TH. KÖRNER, Die Kolloïde.

[2]) F. ROEVER, Wiedem. Ann. 57, 397 (1896).

[3]) FÖLSING, Zeitschr. Elektroch. 2, 167 (1895).

Kapitel 8.

Die Erzeugung elektrischer Energie in galvanischen Elementen.

1. Allgemeines.

Wir haben oben in Kapitel 5 gesehen, daß beim Durchfließen eines Stromes durch einen Elektrolyten Spannungsbeträge außer zur Widerstandsüberwindung auch zur Leistung der an den Elektroden vom Strome zu vollbringenden chemischen Arbeit aufzuwenden sind. Näheren Aufschluß gegeben über die Beziehungen der Spannung zu den vom Strome hervorgerufenen chemischen Änderungen hat die Untersuchung des umgekehrten Vorganges, der Erzeugung elektrischer Energie auf Kosten chemischer Arbeit. Dieser vollzieht sich in Apparaten, welche als galvanische Elemente bezeichnet werden.

Seit VOLTAs klassischen Untersuchungen wissen wir, daß, wenn zwei verschiedenartige Leiter erster Klasse, etwa zwei verschiedene Metalle, in einen oder mehrere — und zwar dann miteinander in Berührung stehende — geeignete Leiter zweiter Klasse eintauchen, zwischen ihnen eine elektrische Spannung besteht. Wird derselben Gelegenheit zum Ausgleich durch einen Schließungskreis gegeben, so fließt in diesem ein galvanischer Strom, und die beschriebene Stromquelle wirkt als ein galvanisches Element, eine galvanische Kette.

Früher glaubte man, daß die EMK dieser Elemente wesentlich durch die mittels des Schließungskreises bewirkte gegenseitige Berührung der beiden verschiedenartigen metallischen Leiter hervorgerufen sei. Die Anwendung des Gesetzes der Erhaltung der Energie auf galvanische Elemente hat aber dargetan, daß die während der Schließung eines solchen in ihm sich abspielenden chemischen Vorgänge die Energiequelle für die im Schließungskreise auftretende elektrische Energie sind. Dieser Sachverhalt ist namentlich durch H. v. HELMHOLTZ klargelegt und eingehend erörtert worden. Eine sehr fruchtbare Vorstellungsweise über den Mechanismus der Stromerzeugung in galvanischen Elementen ist 1889 von W. NERNST[1]) entwickelt worden unter Anlehnung an die Theorien von der elektrolytischen Dissoziation und vom osmotischen Druck. Wir wollen im folgenden diese Theorie unseren Betrachtungen zugrunde legen.

Für die Bestimmung elektromotorischer Kräfte galvanischer Elemente wird das oben (S. 19) beschriebene Poggendorfsche Kompensationsverfahren benutzt. Dafür ist eine von OSTWALD angegebene Ausführungsform sehr verbreitet. Die Stromquelle E (Fig. 41, folgende Seite), ein Leclanché-Element oder ein kleiner Bleisammler, ist kurz geschlossen durch einen Widerstandskasten W, in welchem sich hintereinander geschaltet 9 Widerstände zu je 100 Ohm und 10 Widerstände zu je 10 Ohm, also im ganzen 1000 Ohm, befinden. Die Enden der einzelnen Widerstände sind an Metallstiften und diese in dem Hartgummideckel des Kastens befestigt; von ihnen kann durch Steckkontakte für den Nebenstromkreis die zur Kompensation der zu messenden EMK erforderliche Teil-

[1]) W. NERNST, Zeitschr. phys. Chem. 4, 129 (1889).

spannung in Sprüngen von mindestens $^1/_{100}$ der an den Klemmen des Kastens herrschenden Klemmenspannung abgezweigt werden. Ist die Stromquelle ein Bleisammler, so kann man an Stelle des Widerstandskastens auch einen gut kalibrierten Gefällsdraht von genügend großem Widerstand (z. B. 1 m langen Platiniridiumdraht von 0,1 mm Dicke) mit Schleifkontakt benutzen.

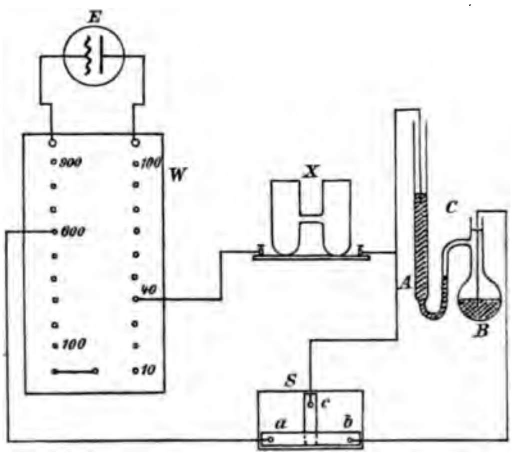


Fig. 41.

Als Nullinstrument zur Erkennung der erreichten Kompensation dient ein Kapillarelektrometer *C*. Außerdem ist im Nebenstromkreise der Schlüssel *S* angebracht; der federnde Metallstreif *a b* schließt gewöhnlich die Verbindung *b c* und damit das Kapillarelektrometer in sich während Nichtgebrauchs. Im Augenblick der Messung wird *a b* bei *a* niedergedrückt, damit die Verbindung *b c* geöffnet und das Kapillarelektrometer in den nun zugleich geschlossenen Nebenstromkreis eingeschaltet.

Das Kapillarelektrometer, welches in der Figur 41 in verhältnismäßig zu großem Maßstabe gezeichnet ist, enthält in *A* und *B* reinstes, am besten frisch destilliertes Quecksilber und dazwischen verdünnte, mit Mercurosulfat gesättigte Schwefelsäure (1 vol H_2SO_4, 6 vol H_2O). Die Zuleitung zu beiden Quecksilbermassen geschieht durch dünne Platindrähte. Die Wirksamkeit des Instruments beruht darauf (vgl. S. 100), daß Zufuhr positiver Ladungen die Oberflächenspannung des Quecksilbers vermindert, solche von negativen Ladungen sie erhöht. Da nun seine Oberflächenspannung das Quecksilber in der Kapillare tiefer stehen läßt als in *A*, so bedeutet Zufuhr positiver Ladungen in *A* ein Ansteigen, diejenige negativer Ladungen ein Sinken des Quecksilbers in der Kapillare. Kompensation ist ungefähr erreicht, wenn eine weitere Änderung des Abzweigwiderstandes Umkehr in der Bewegungsrichtung des Quecksilbers hervorruft. Mit Hilfe einer mit feiner Teilung versehenen Lupe oder eines kleinen Mikroskopes bestimmt man genau die der angenäherten Unter- und Überkompensation entsprechenden Ausschläge; da man sie innerhalb der Grenzen 0,01 bis 0,02 Volt proportional der Entfernung der angelegten Spannung von der zur genauen Kompensation erforderlichen setzen darf, findet man durch Interpolation die letztere.

Mit dieser Anordnung kann man bei sorgfältiger Ausführung der Messungen die gesuchte EMK bis auf 0,001 Volt bestimmen, was für die allermeisten der im folgenden zu behandelnden Messungsergebnisse genügend genau ist.

2. Die osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung von Nernst.

Am längsten bekannt und in ihrem Wesen studiert sind solche galvanischen Elemente, in welchen Metalle die wesentlichen Reagentien bei den in ihnen während der Stromlieferung sich vollziehenden chemischen Vorgängen sind. Nehmen wir als Typus eines solchen das oben schon erwähnte Daniellsche Element, in welchem Zink in Zinksulfat, Kupfer in Kupfersulfat taucht, und beide Lösungen durch eine poröse Tonzelle tunlichst vor gegenseitiger Mischung geschützt sind.

Die Beobachtung lehrt, daß, wenn durch die Betätigung dieses Elements 6540 Coulombs den Stromkreis durchfließen, 1 Grammäquivalent Zink sich ist und 1 Grammäquivalent Kupfer aus der Lösung sich auf dem Kupfer niederchlägt. Dabei fließt der positive Strom im äußeren Schließungskreis vom Kupfer um Zink und die EMK dieses Elementes beträgt etwa 1,1 Volt.

Wenn hier Zinkmetall während der Stromlieferung von selbst in seine Ionen übergeht, so wird das Streben dazu stets in ihm vorhanden sein, wenn es mit einer Lösung in Berührung tritt, in welcher Zinkionen bestehen können. Taucht ein Zinkstab etwa in eine wässerige Lösung von Zinksulfat, und sendet er, diesem Streben folgend, Zinkionen in die Lösung hinein, so muß er dies mit einer bestimmten Kraft, einem Drucke tun, dessen Größe von der chemischen Eigenart des Zinks abhängig ist. NERNST nennt ihn die elektolytische Lösungstension oder den elektrolytischen Lösungsdruck des Zinkes.

Führt dieser nun zur Aussendung von Zinkionen, so erhält dadurch die Lösung positive Ladungen, und das Zink muß sich, da stets gleich viel positive und negative Elektrizität entstehen muß, negativ laden (Fig. 42). Dadurch aber werden die erst entstandenen Zinkionen mit ihren positiven Ladungen am Zink festgehalten und halten auch ihrerseits dessen negative Ladungen fest, ähnlich wie die auf den Belegungen einer Franklinschen Tafel aufgesammelten entgegengesetzten Ladungen sich gegenseitig gebunden halten. In dem vorgedachten Falle werden nun unter dem elektrolytischen Lösungsdruck des Zinks so lange Zinkionen in Lösung gehen, bis die Anziehung der auf dem Zink sich dabei immer vermehrenden negativen Ladungen dem elektrolytischen Lösungsdruck das Gleichgewicht hält. Da die auf 1 Grammäquivalent der Ionen haftenden Ladungen sehr große sind, wird dieser Gleichgewichtszustand schon eintreten, wenn die Menge des in Lösung gegangenen Zinks nur sehr klein ist. Durch die beschriebene Ausbildung einer „elektrischen Doppelschicht“ am Zink erlangt dieses eine Spannungsdifferenz, ein bestimmtes elektrisches Potential, gegen die berührende Lösung.

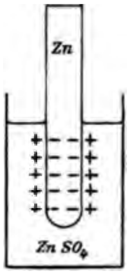


Fig. 42.

Die in die Lösung eindringenden Metallionen vermehren nun den osmotischen Druck der hier schon vorhandenen Zinkionen. Da dieser aber, wie wir sahen (S. 47), dahin strebt, die Konzentration der Lösung, in welcher er herrscht, zu vermindern, so widersetzt er sich der Konzentrationsvermehrung, welche der elektrolytische Lösungsdruck anstrebt. Solange dieser ihm überlegen ist, wird sich am allgemeinen Gepräge der beschriebenen Erscheinung nichts ändern, nur wird im Grunde genommen nicht der elektrolytische Lösungsdruck für sich, sondern nur seine Differenz gegen den osmotischen Druck die Kraft sein, welche die Ionen aus dem Metall in die Lösung zu treiben sucht.

Es ist nun aber auch der umgekehrte Fall wie beim Zink möglich, welcher sich z. B. beim Kupfer in Kupfersulfat verwirklicht, nämlich daß der elektrolytische Lösungsdruck eines Metalles kleiner ist als der osmotische Druck seiner Ionen in einer Lösung eines seiner Salze. In diesem Falle kann, wenn das Metall in die Lösung taucht, der osmotische Druck der Ionen sein Streben, ihre Konzentration zu vermindern, betätigen, indem er Metallionen aus der Lösung heraustreibt und aus ihnen auf dem eintauchenden Metall neue Metallteilchen niederschlägt. Jene werden dann dem Metall ihre positiven Ladungen erteilen (Fig. 43), während die ihnen in der Lösung gegenüber gewesenen Anionen die Lösung um das Metall herum negativ laden. Dadurch kommt hier nun ganz wie im ersten Fall eine elektrische Doppelschicht und damit ein Spannungsunterschied zwischen dem hier positiv geladenen Metall und der negativ sich ladenden Lösung zustande.

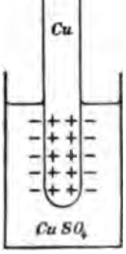


Fig. 43.

309224

Gleichgewicht tritt wieder ein, wenn die Anziehung der negativen auf die positiven Ladungen gerade dem Druck, mit dem die letzteren dem Metall erteilt werden, die Wage hält. Dieser Druck ist die Differenz des osmotischen Druckes über den elektrolytischen Lösungsdruck des Metalles.

Bezeichnet P den elektrolytischen Lösungsdruck eines Metalles, und p den osmotischen Druck der Ionen dieses Metalles in der umgebenden Lösung, so wird also: wenn $P > p$ ist, das Metall negativ, die Lösung positiv elektrisch, wenn $P < p$ ist, das Metall positiv, die Lösung negativ elektrisch. Ist endlich $P = p$, so besteht keine Spannungsdifferenz zwischen Metall und Lösung, das Metall hat das Potential Null.

Um die Richtung des elektrischen Gegensatzes zwischen Metall und Lösung zu bezeichnen, gibt man dem Betrage des Spannungsunterschiedes beider, dem „Potential des Metalles", das Vorzeichen der Ladung der Lösung. Von den Metallen nehmen erfahrungsgemäß ein positives Potential an die leicht oxydierbaren, unedlen Metalle wie *Al*, *Mg*, *Mn*, *Zn*, *Cd*, *Tl*, *Fe*, ein negatives dagegen, die schwer oxydierbaren, edlen Metalle wie *Cu*, *Hg*, *Ag*, wenn sie in Säuren oder die Lösungen ihrer einfachen Salze tauchen.

Der Umstand, daß Quecksilber von seinen Ionen positiv geladen wird, selbst wenn diese in so geringer Konzentration wie in lufthaltiger, mit Quecksilber in Berührung tretender Schwefelsäure vorhanden sind, bedingt das oben beschriebene Verhalten des Kapillarelektrometers. Die gegenseitige Abstoßung der + Ladungen dehnt die Quecksilberoberfläche, auf welcher sie sich befinden, wirkt also der auf größte Verminderung der Oberfläche hinstrebenden Kapillarität entgegen. Zufuhr positiver Ladungen von außen vermindert daher noch mehr die Kapillarität, während negative Ladungen, solange sie nur die positiven beseitigen, deren Wirkung aufheben und die Kapillarität wieder mehr hervortreten lassen.

Solange nur ein Metall in die Lösung eines seiner Salze taucht, würde seine elektrolytische Lösungstension bzw. der Ionendruck sich nur in sehr kleinem Umfange durch Ionenübertritt betätigen, da, wie wir sahen, die von dieser hervorgerufenen Übergänge sehr bald zum Stillstand kommen müssen. Sobald man aber zwei Metallstücke, welche verschiedene Potentiale in ihren Lösungen erlangen, so miteinander vereinigt, daß die Lösungen sich berühren und die Metalle selbst durch eine metallische Leitung miteinander verbunden sind, sobald man also ein galvanisches Element durch einen Stromkreis schließt, so wird im Stromkreise negative Ladung von höherem Druck nach der Seite von geringerem Druck abfließen und die vorher von ihr festgehaltenen positiven Ladungen freigeben, so daß sie ebenfalls nach Stellen niederer Spannung abfließen. Ebenso wie vorher aber zwischen Metall und Lösung unter Ionenübertritt eine Spannungsdifferenz sich ausbildete, wird es auch immer wieder geschehen, wenn die dabei erzeugten Ladungen abfließen; so kommt unter den genannten Bedingungen in dem von einem galvanischen Element gespeisten Stromkreis dauernder Strom zustande. Da hierzu, wie man sieht, zwei metallische Stellen von verschiedenem Potentiale erforderlich sind, und der Unterschied dieser Potentiale eben die Elektrizitätsbewegung im Stromkreise veranlaßt, so ist die EMK des galvanischen Elementes offenbar gleich der Differenz zwischen den Potentialen der beiden zur galvanischen Kette vereinigten Metallstücke. Indem diese Potentiale sich dauernd ausgleichen, und ihre Potentialdifferenz herabzusinken sucht, werden sie durch die erneuten Ionenübertritte, also durch chemische Änderungen, auf Kosten chemischer Energie, immer wieder hergestellt.

Betrachten wir nun noch einmal das Daniellsche Element, so ist hier das Potential des Zinks $= + \varepsilon_{Zn}$, das des Kupfers $= - \varepsilon_{Cu}$, ihre Differenz, die EMK des Elementes, also $= + \varepsilon_{Zn} - (-\varepsilon_{Cu}) = \varepsilon_{Zn} + \varepsilon_{Cu}$. Am Zink ist der freiwillig erfolgende chemische Vorgang

$$Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus \quad ,$$

: Quelle des hier auftretenden Potentials; am Kupferpol ist es der ebenfalls iwillig erfolgende Vorgang

$$Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu + 2\oplus \quad .$$

Beide unterstützen einander, so daß hier die Summe der absoluten Werte er Potentiale die EMK des Daniellschen Elementes gibt. Die gesamte in diesem ngehende chemische Änderung ist also die folgende

$$Zn + Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + Cu \quad ;$$

m kann auch, unter Berücksichtigung, daß die von $Cu^{\cdot\cdot}$ verlassenen SO_4'' im lektrolyten des Elements den entstehenden $Zn^{\cdot\cdot}$ zur Verfügung sind, Anfangs- nd Endzustand bei dem Vorgange durch die Gleichung:

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

iedergeben. Der Unterschied im chemischen Verbindungsbestreben resp. Ionisierungsbestreben von Zink und Kupfer ist also im Grunde die Quelle der EMK les Daniellschen Elementes.

Stellen wir ein anderes Element vom gleichem Typus her, indem wir gegen Zn in Zinksulfat Cd in Kadmiumsulfat schalten. Das Kadmium lädt sich hierbei negativ, nur schwächer als Zink, die EMK dieses Elements ist $= + \varepsilon_{Zn} - (+\varepsilon_{Cd})$ $= \varepsilon_{Zn} - \varepsilon_{Cd}$. Am Zinkpol ist wieder der freiwillig verlaufende Vorgang

$$Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus$$

lie Quelle des Potentials am Zinkpol. Am Kadmium aber scheiden sich von selbst keine Ionen ab, vielmehr strebt es in die Lösung hinein und sucht sich negativ zu laden. Da aber hier das Potential niedriger ist als am Zink, strömt negative Ladung von letzterem ab durch den äußeren Stromkreis zum Kadmium nd überwindet dessen Neigung in Lösung zu gehen, indem sie zwangsweise len Vorgang $Cd^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Cd$ herbeiführt. Hierdurch bleibt nur die Differenz ler absoluten Werte der Potentiale von Zink und Kadmium für andere Arbeit n diesem Stromkreise zur Verfügung, da auch von den gegeneinanderströmenden positiven Ladungen nur ihre Spannungsdifferenz am Kadmiumpol mit den Kadmiumionen auftreten kann. Der chemische Vorgang, welcher die elektromotorische Betätigung des gedachten Zinkkadmiumelementes hervorruft, ist wiederum

$$Zn + Cd^{\cdot\cdot} \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + Cd$$

oder, wenn die als die Quelle der $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ anzusehenden Salzmolekeln mit in Betracht gezogen werden,

$$Zn + CdSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cd \quad ;$$

der Unterschied im Ionisierungs- resp. Verbindungsstreben von Zink und Kadmium ist also wiederum das Treibende.

Die EMK eines galvanischen Elementes ergibt sich also aus der Differenz der Einzelpotentiale zweier Metalle oder, allgemeiner gesprochen, zweier Stoffe von verschiedenem, unter Bildung von Ionen sich betätigenden chemischen Verbindungsstreben.

Quantitativ hängt nun der Betrag des Einzelpotentials von dem Betrage des elektrolytischen Lösungsdruckes und des diesem entgegenwirkenden osmotischen Druckes der in der Lösung bereits vorhandenen Ionen ab. Nehmen wir diesen wiederum für ein Metall zunächst als kleiner an als jenen, so geht während der Stromlieferung Metall vom hohen Niveau des elektrolytischen Lösungsdruckes auf das niedere des osmotischen Druckes herab, und diesem Druckunterschied entspricht der höchste Betrag an elektrischer Arbeit, welcher bei unveränderten äußeren Bedingungen, zumal bei konstanter Temperatur, und unter Ausschluß aller Energieverluste durch den Lösungsvorgang eines Metallatoms zu gewinnen ist. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so ist es möglich, unter Aufwendung des

gewonnenen Arbeitsbetrages, also der gewonnenen Strommenge und Spann die vorher in den Ionenzustand übergegangenen Metallteile wieder quantitativ das Niveau des Metallzustandes emporzuheben. Einen so verlaufenden Vorg nennt man vollkommen umkehrbar.

Ein Analogon zu dem gedachten Vorgange ist ein solcher, bei welchem e Gasmolekel mechanische Arbeit leistet, indem sie vom Drucke p_1 auf den Druck herabgeht. Schließen wir auch hier alle Energieverluste aus und halten d Temperatur konstant (arbeiten wir also isotherm, wie man sagt), so ist die d vom Gase vollbrachte Arbeit die höchste, welche dasselbe bei einem Energ übergange zwischen den Drucken p_1 und p_2 leisten kann. Genau diese Ar muß wieder aufgewendet werden, soll bei gleichbleibender Temperatur, isother das Gas vom Drucke p_2 auf den Druck p_1 wieder zusammengedrückt werden.

Der maximale Arbeitsbetrag A, welcher bei dem gedachten vollkomm umkehrbar verlaufenden Gasvorgange zu gewinnen ist, läßt sich folgendermaß berechnen:

Wenn das Gas vom Druck p_1 aus auf den Druck p_2 herabgeht, vermehrt sein Volumen von v_1 auf v_2. Denken wir uns diese Volumenvermehrung in ein sehr großen Anzahl sehr kleiner Intervalle jedesmal um den Betrag dv fo schreitend, so wird im ersten dieser Intervalle anfangs der Druck p_1 herrsche und wir können dv so klein nehmen, daß nach erreichter Ausdehnung um immer noch annähernd p_1 herrscht. Dann ist die vom Gase durch die Ausdehnung geleistete Arbeit $a = p_1 \cdot dv$. In den folgenden Abschnitten wi aber dies immer weniger genau gelten, indem ja der Druck des Gases m seiner Ausdehnung immer kleiner wird und stetig von p_1 auf p_2 abnimmt. B zeichnen wir diese veränderlichen Drucke mit p, so wird die während des ganz Prozesses zu gewinnende Arbeit A die Summe der sehr vielen kleinen Beträg pdv sein, in denen p von p_1 auf p_2 abnimmt. Wollen wir also vom Volum v_1 auf v_2 gelangen, so leistet hierbei das Gas die Gesamtarbeit

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv \quad .$$

Um das Integral aufzulösen, berücksichtigen wir, daß nach den Gasgesetze $pv = RT$ ist, wo T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante ist, welch einen bestimmten Wert erhält, wenn v das Volumen von 1 Mol eines Gases is Wir wollen annehmen, daß es in der Tat, 1 Mol eines Gases war, welches vo p_1 auf p_2 herabging.

Setzt man nun in dem für A entwickelten Integral

$$p = \frac{RT}{v} \quad ,$$

so ergibt sich

$$A = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} \quad .$$

Da nun aber bei gleicher Temperatur für Gase $\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2}$ ist, so folgt:

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Dies ist der maximale Arbeitsbetrag, welchen man gewinnen kann, wen ein Mol eines Gases vom Drucke p_1 isotherm und umkehrbar auf den Druc p_2 herabgeht. Wollen wir nun den analogen Fall betrachten, daß wir elektrisch Arbeit gewinnen dadurch, daß ein Metallatom vom elektrolytischen Lösungsdruc des Metalles P auf den osmotischen Druck der Ionen p herabgeht, so wi

$\varepsilon \cdot b$ wo ε die bei diesem Vorgange zu gewinnende Spannung, b die beim Übergang eines Metallatoms in ein Ion auftretende Ladungsmenge bedeutet. Wir haben also

$$\varepsilon \cdot b = RT \ln \frac{P}{p} \cdot$$

Wollen wir ε in Volt messen, so ist b, wenn das Metall n-wertig ist, $= nF$, wobei F wieder das elektrochemische Äquivalent 96540 Coulombs bedeutet. R haben wir früher (S. 49), wenn der Vorgang sich auf eine Grammmolekel eines Gases erstreckt, und wir den Arbeitsbetrag in cal messen, $= 1,99$ (genauer $= 1,98507$) gefunden. Da ein Grammion eines Metalles das völlige Analogon einer Gasmolekel ist, so haben wir hier diesen Wert für R nur in elektrisches Maß umzurechnen. Früher (S. 11) ergab sich 1 Volt × 1 Coulomb = 0,239 cal (genauer 0,23872 cal), d. h. 1,985 cal = 8,316 Volt × Coulomb. Setzen wir diese Werte oben ein und gehen durch Division mit 0,4343 von den natürlichen Logarithmen zu den dekadischen über, so ergibt sich:

$$\varepsilon = \frac{8,316 \cdot T}{0,4343 \cdot n \cdot 96540} \cdot \log \frac{P}{p} \text{ Volt}$$

$$= \frac{0,00019833 \cdot T}{n} \cdot \log \frac{P}{p} \text{ Volt oder abgerundet: } = \frac{0,0002 \cdot T}{n} \cdot \log \frac{P}{p} \;.$$

Nehmen wir eine bestimmte Temperatur, z. B. die gewöhnliche Temperatur von 18° C = 273,09 + 18° abs. an, so wird für diese[1])

$$\varepsilon = \frac{0,057732}{n} \cdot \log \frac{P}{p} \text{ Volt, abgerundet } = \frac{0,058}{n} \log \frac{P}{p} \text{ Volt.}$$

Hierdurch ist bei 18° das Potential eines n-wertigen Metalles vom elektrolytischen Lösungsdruck P gegeben gegenüber einer Lösung, in welcher der osmotische Druck seiner Ionen den Betrag p besitzt.

Das Vorzeichen dieses Ausdruckes ist, da der Voraussetzung nach $P > p$ ist, positiv. Ist in einem anderen Falle, wo das Metall den elektrolytischen Lösungsdruck P_1 hat und der osmotische Druck in der Lösung den Betrag p_1 besitzt, $p_1 > P_1$, so wird nach derselben Beweisführung

$$\varepsilon_1 = \frac{0,058}{n} \cdot \log \frac{p_1}{P_1}$$

oder

$$\varepsilon_1 = -\frac{0,058}{n} \cdot \log \frac{P_1}{p_1} \;.$$

Diese Vorzeichen sind identisch mit der in dieser Hinsicht oben eingeführten Bezeichnungsweise.

Die hier entwickelte Formel für ein Elektrodenpotential ist von Nernst gefunden; sie ist für die weiteren Betrachtungen grundlegend.

Die Differenz zweier so bestimmten Potentiale ergibt die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kette.

Die im einzelnen aus ihr sich ergebenden Folgerungen sollen nun näher betrachtet werden.

3. Konzentrations- und Flüssigkeitsketten.

Da das Potential eines Metalles außer von seiner chemischen Natur auch von der Konzentration der Ionen dieses Metalles in der Lösung abhängt, so wird zwischen zwei Stücken eines und desselben Metalles, welche in verschieden konzentrierte Lösungen seiner Salze tauchen, eine Potentialdifferenz auftreten. Galvanische

[1] W. Nernst, Zeitschr. Elektroch. 10, 629 (1904).

Ketten, deren elektromotorische Kraft auf diese Art zustande kommt, Konzentrationsketten.

Nehmen wir ein n-wertiges Metall vom elektrolytischen Lösungsdruck seien p_1 und p_2 die osmotischen Drucke, welche von den Ionen dieses M in zwei verschieden konzentrierten Lösungen seiner Salze ausgeübt werd hat dieses Metall gegenüber diesen beiden Lösungen bei 18° die Potenti

$$\varepsilon_1 = \frac{0{,}058}{n} \log \frac{P}{p_1} \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = \frac{0{,}058}{n} \log \frac{P}{p_2}$$

und eine aus zwei Stücken dieses Metalles und den gedachten beiden Lös hergestellte Kombination hat die EMK

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{0{,}058}{n}\left(\log \frac{P}{p_1} - \log \frac{P}{p_2}\right) = -\frac{0{,}058}{n} \log \frac{p_1}{p_2} \quad .$$

Hierbei bedeutet das Minuszeichen, daß, wenn $p_1 > p_2$ ist, p_1 also der in auf die Ionen des Elektrodenmetalles konzentrierteren Lösung angehört, der tive Strom es ist, welcher in der Zelle von der Seite höheren nach der niederen osmotischen Ionendruckes fließt.

Eine Konzentrationskette kann man etwa folgendermaßen praktisch stellen: Ein senkrecht stehendes zylindrisches Glasrohr ist an seinem unte Ende durch einen Stopfen verschlossen, durch den ein Metallstab hindurchgefü ist; dieser wird mit der konzentrierten Lösung eines seiner Salze übergossen, diese dann vorsichtig mit einer gleichartigen und verdünnten Lösung überschicht in welche die zweite Elektrode aus dem in der Lösung vorhandenen Metalle ei taucht. Die in einer solchen Kombination vor sich gehenden Prozesse such die zwischen der oberen und der unteren Lösung bestehenden Konzentratio unterschiede auszugleichen; aus der konzentrierteren Lösung scheiden sich dab dem osmotischen Druck folgend, Metallionen auf der Elektrode aus, ihr positi Ladungen erteilend, während aus der in die verdünntere Lösung tauchend Elektrode Metallteile positiv geladen als Ionen übertreten, auf der Elektro negative Ladungen zurücklassend. So ist also die letztere der negative Pol, w der aus negative Ladungen in den äußeren Stromkreis abfließen, welche, wie w sahen, im Element dieser Elektrode zufließen.

In der oben beschriebenen Kombination ist außer an den Stellen, wo die Ele troden die Lösungen berühren, noch die Berührungsfläche der beiden Lösung eine Stelle, an welcher elektromotorische Kräfte auftreten können. Deren Zustand kommen hat namentlich W. NERNST[1]) theoretisch und experimentell behand

Wird eine konzentrierte Lösung eines Stoffes mit einer verdünnteren übe schichtet, so treibt der osmotische Druck die gelösten Teile, der Schwere ent gegen, aus jener allmählich in diese hinüber, es erfolgt Diffusion so lange b die vorhandenen Konzentrationsunterschiede sich ausgeglichen haben. Ist d gelöste Stoff ein Elektrolyt, so befinden sich in der Lösung seine Ionen u suchen jedes für sich, gleich wie unabhängige Molekeln, dem auf sie wirkend osmotischen Drucke zu folgen. Sie werden dies um so leichter können, j beweglicher sie sind, je größer ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist. Da dies nun im allgemeinen für Kation und Anion eine verschiedene ist, wird da schneller wandernde Ion dem anderen vorauseilen, bzw. es werden in jedem Augen blicke zunächst mehr Ionen der einen als der anderen Art die Grenzfläche passieren Seien die schneller wandernden Ionen etwa die Kationen, so wird auf diese Weis die verdünntere Lösung sich positiv laden, während die im Nachtrab verbleiben den Anionen der konzentrierteren eine negative Ladung erteilen. Diese Ladungen werden aber durch elektrostatische Anziehung die ersteren gebunden halten un

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 2, 617 (1888); 4, 129 (1889).

ernden Voraneilen der einen Ionenart entgegenwirken, während die andere n beschleunigtem Wandern veranlaßt wird. So werden sehr bald beide in äquivalenter Menge die Grenzfläche passieren, aber nur indem hier uch zwischen beiden Seiten eine „elektrische Doppelschicht" sich aus-'enn man beiden auf deren Seiten sich ausbildenden Ladungen Gegibt, sich durch einen Schließungskreis auszugleichen, so wird, da der das Zustandekommen dieses Spannungsunterschiedes fortbesteht, eine issigkeitskette Strom liefern.

Betrag der elektromotorischen Kraft einer solchen finden wir durch berlegung:

n dem fraglichen Elektrolyten n die Überführungszahl des einwertigen so $(1 - n)$ die des ebenfalls einwertig gedachten Kations, so wird in der skette Arbeit dadurch gewonnen, daß durch die größere Wanderungsigkeit des einen Ions der in der Richtung des höheren osmotischen Druckes niederen zu erzielende Arbeitsbetrag größer ist als der, welcher zum Transnderen Ions in der entgegengesetzten Richtung während des Stromflusses en ist. Ist das Kation das schneller wandernde Ion, so werden, wenn ulombs durch die Kette fließen, $(1 - n)$ Kationen vom Drucke p_1 auf den ierabgehen: dadurch wird die maximale Arbeit $(1 - n) RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ gewonnen. ig müssen sich n Anionen in entgegengesetztem Sinne bewegen, ist also t $n\,RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ zu leisten. Verfügbar bleibt also der Betrag:

$$\varepsilon \times 96540 = (1 - n)\,RT \ln \frac{p_1}{p_2} - n\,RT \ln \frac{p_1}{p_2}\,.$$

er wurde entwickelt, daß $\frac{1 - n}{n} = \frac{l_K}{l_A}$, also $n = \frac{l_A}{l_K + l_A}$ ist; setzt man gibt R den oben berechneten Wert und geht auf dekadische Logarith-, so erhält man für die EMK einer Flüssigkeitskette mit einwertigen

$$\varepsilon = \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \cdot 0{,}0002\ T \log \frac{p_1}{p_2}\,.$$

vorausgesetzt, $l_K > l_A$, so ist ε positiv, d. h. in der Kette fließt der Strom von der Lösung mit dem höheren osmotischen Drucke p_1 nach ng mit dem niederen osmotischen Druck p_2; ist aber $l_A > l_K$, so geht der entgegengesetzten Richtung. Je größer $l_K - l_A$ ist, um so höhere rlangt die EMK einer Flüssigkeitskette.

solche von verhältnismäßig hohen Betrage kann man gewinnen, wenn in H-Rohr, welches an seinem unteren Enden Platindrähte eingeschmolzen uf beide Seiten Quecksilber bringt, und dieses mit $0{,}1$-n-KCl-Lösung Schichtet man auf diese nun auf einer Seite $0{,}01$-n-KCl, auf der Seite $0{,}1$-n-HCl, und dann über beide $0{,}01$-n-HCl, so daß man also n hat:

$$\begin{array}{ccccc} & \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} \\ Hg\ 0{,}1\ KCl \mid & 0{,}01\ KCl \mid & 0{,}01\ HCl \mid & 0{,}1\ HCl \mid & 0{,}1\ KCl \mid Hg\,, \\ & & + \leftarrow & & \end{array}$$

ie Elektroden einander ganz gleich; an der Grenzfläche I kann nur eine rkliche EMK zustande kommen, da für KCl sehr nahe $n = 0{,}5$, d. h. lso $l_K - l_A = 0$ ist, und an den Grenzflächen II und IV haben wir die aber an beiden Stellen entgegengesetzt gerichtete Potentialunterschiede folgende Formel), die hier auftretenden Werte der EMK heben sich also es bleibt nur die Grenzfläche III, an welcher eine in Hinblick auf die derungsgeschwindigkeit der $H^{\cdot}$ verhältnismäßig beträchtliche Potential-

differenz auftreten wird. Beobachtet wurde hierfür 0,0357 Volt, und zwar wie zu erwarten, der + Pol auf der Seite der verdünnteren Lösung. Für an Elektrolyte als starke Säuren, werden die Spannungsbeträge von Flüssigkeitske sehr viel unter dem angegebenen Werte liegen.

Im allgemeinen entstehen, wenn zwei Lösungen verschiedener Salze ander berühren, durch die Verschiedenheiten der Wanderungsgeschwindigke der Ionen Flüssigkeitsketten, welche wir bei obigem Beispiel für die Berühr von HCl und KCl schon erwähnten. Die Berechnung der EMK derartiger Ket gestaltet sich nur dann relativ einfach, wenn in den sich berührenden Lösun die Gesamtkonzentration der Ionen gleich, also $p_1 = p_2$ ist. Für die EMK solc Flüssigkeitskette gilt[1]):

$$\varepsilon = 0{,}0002\, T \log \frac{l_K' + l_A''}{l_K'' + l_A'} ,$$

wo l_K' und l_A' die Beweglichkeiten der Ionen des einen Elektrolyten l_K'' und diejenigen der Ionen des anderen Elektrolyten sind, wenn diese alle einwe sind. Wenn sie alle gleich- und m-wertig sind, ist die rechte Seite der Fon durch m zu dividieren.

Kehren wir nun zu den Konzentrationsketten zurück, so ist zu deren E jedenfalls der Betrag der zwischen den beiden verschieden konzentrierten Lösun herrschenden Flüssigkeitskette zu addieren. So ergibt sich, wenn wieder nur einwertige Ionen gedacht wird, für 18°

$$\varepsilon = -0{,}058 \left[\log \frac{p_1}{p_2} - \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \log \frac{p_1}{p_2}\right] = -0{,}058 \frac{2\, l_A}{l_K + l_A} \log \frac{p_1}{p_2} .$$

Je nachdem $l_A > l_K$, also $2 \times l_A > l_K + l_A$ ist, oder das Gegenteil eintritt, verm oder vermindert die Flüssigkeitskette die Spannnng der Konzentrationskette, mit sie im ersten Falle gleiche, im zweiten aber entgegengesetzte Stromrichtung bes

Für den Fall, daß es sich um mehrwertige bzw. verschiedenwertige Io handelt, wird die Berechnung der Flüssigkeitsketten schwieriger; man ist da bestrebt tunlichst, ihre EMK durch die Versuchsanordnung auf verschwinde Werte herabzudrücken. Ein Weg hierzu ist von NERNST[2]) angegeben, und steht darin, daß, wenn es sich z. B. um Konzentrationsketten eines Metall handelt, man die beiden miteinander in Berührung zu bringenden Lösungen mit reinem Wasser mit der Lösung eines Alkalisalzes in überschüssiger Kon tration herstellt, welches mit dem vorliegenden Metallsalz das Anion gemein hat. Dann besitzen die beiden aneinander grenzenden Lösungen insgesamt e nur geringen Konzentrationsunterschied, und es beteiligen sich die Ionen Metallsalzes nur in geringfügigem Maße an der Stromleitung durch die Gr fläche ihrer beiden Lösungen. Da gerade durch die Übernahme des Stromtr ports von seiten des Metallsalzes die Flüssigkeitskette zustande kommt, durch diesen Kunstgriff ihr Betrag auf ein unmerklich kleines Maß erniedrig

Kann die letztere bei solcher Anordnung vernachlässigt werden, so k man zu der einfacheren Formel für die elektromotorische Kraft der Kon trationsketten zurückgreifen. Berücksichtigt man, daß der osmotische Druck Konzentration des Körpers, von dem er ausgeht, proportional ist, und nennt die zum Druck p_1 gehörige Ionenkonzentration c_1, die zu p_2 gehörige c_2, so gibt sich für Konzentrationsketten, deren Elektroden in Lösungen von den K zentrationen c_1 und c_2 des zugehörigen Ions tauchen

$$\varepsilon = \frac{0{,}0002\, T}{n} \log \frac{c_1}{c_2} ,$$

---

[1]) M. PLANK, Wied. Ann. 40, 561 (1890).

[2]) Vgl. S. BUGARSKY, Zeitschrift anorg. Ch. 14, 150 (1897); R. ABEGG und E. I Zeitschr. f. phys. Ch. 30, 545 (1899); O. SACKUR, Zeitschr. Elektroch. 7, 781 (1901).

wiederum die Wertigkeit dieses Ions bedeutet. Als Konzentration eines sei die in 1 Liter vorhandene Zahl von Grammionen bezeichnet.

Die Formel kann man zur Vorausberechnung der EMK von Konzentrations- nach bekannten Konzentrationswerten, oder bei ermitteltem Wert der EMK Feststellung des Verhältnisses $\frac{c_1}{c_2}$ verwerten.

Die Kette $Ag \mid {}^1/_{10}\text{-}n\text{-}AgNO_3 \mid {}^1/_{100}\text{-}n\text{-}AgNO_3 \mid Ag$ läßt für ε den Betrag von Volt bei 18° voraussagen, da, soweit man aus der Leitfähigkeit schließen , in ${}^1/_{10}$-n-Silbernitratlösung 8,7 mal soviel Silberionen als in ${}^1/_{100}$-Silber-lösung vorhanden sind. Wird je ein Silberdraht in die beiden, in zwei einander stehenden Gläschen befindlichen Lösungen eingetaucht, welche zu- einige Prozente $NaNO_3$ enthalten, und werden die Gläschen durch einen er, in welchen die gleiche $NaNO_3$-Lösung sich befindet, miteinander in Ver-ung gesetzt, so beobachtet man 0,055 Volt.

Taucht eine Silberelektrode in eine 0,05-normale Silbernitratlösung und man dieser so viel Cyankali zu, daß sie davon ${}^1/_1$-normal wäre, und schaltet Elektrode gegen eine andere in ${}^1/_1$-normale Silbernitratlösung tauchende erelektrode zu einer Kette, so ist deren EMK = 1,327 Volt[1]). In der hier suchten cyankalischen Lösung befindet sich das Silber infolge der Anwesen- des großen Überschusses an Cyankali im wesentlichen in Gestalt des Salzes $AgCy_3$. Ein komplexes Anion wie das dieses Salzes denkt man sich, wie oben etan (S. 57), im Gleichgewicht mit einer gewissen kleinen Konzentration der ehörigen Metallionen, also hier $AgCy_3''$ neben wenig Silberionen. Deren Be- ergibt sich aus der EMK obiger Kette zu $8 \cdot 10^{-24}$ Grammionen Silber in Liter[2]). Ähnlich wie hier sind stets Metallelektroden, welche in die Lösung ihrer Komplexsalze tauchen, erheblich positiver d. h. unedler als gegen Lösungen einfacher Salze des Metalles.

---

[1]) G. Bodländer und W. Eberlein, Zeitschr. anorg. Ch. 39, 224 (1904).

[2]) Vergleicht man hiermit, daß, wie es auf mehrfachen Wegen wahrscheinlich geworden , ein Grammatom eines Elementes der Masse von 10^{24} einzelnen Atomen entspricht, so folgt, in 1 Liter obenerwähnter Silbercyankaliumlösung nur noch 8 einzelne Silberionen vorhanden . Würde man dieses Liter in 10 Teile zu je 100 ccm teilen, so enthielten zwei der- kein Silberion. Da nun aber das Potential der gedachten Lösung mit jeder beliebigen derselben erhalten werden kann, ist, streng genommen, damit die Annahme un-bar, daß die Silberionen für das Potential bestimmend, dieses also hier durch den Vor- $Ag \rightarrow Ag^{\cdot} + \ominus$ bedingt wäre. Auch durch die Vorstellung, daß in jedem Augenblick den komplexen Ionen immer kleine Mengen von Silberionen erzeugt würden, und diese sehr wieder zu jenen zusammenträten, so daß also zwar im ganzen immer nur die oben be- kleine $Ag^{\cdot}$-Konzentration herrscht, aber doch in raschem Wechsel an den verschiedensten der Lösung Silberionen vorübergehend auftauchen, beseitigt man die Schwierigkeiten , da, wie F. Haber [Zeitschr. Elektroch. 10, 433 und 773 (1904)] berechnet hat, die Ge-digkeit, mit welcher diese abwechselnden Zersetzungen und Neubildungen zu erfolgen hätten, erordentlich viel größer sein müßte, als die höchste uns bekannte Geschwindigkeit, die geschwindigkeit. Es ist vielmehr nach Haber sehr wahrscheinlich, daß der Vorgaug $Ag + 3\,Cy' \rightarrow AgCy_3'' + \ominus$ das Potential des Silbers in cyankalischer Lösung bestimmt. Frei- ist dieses auch dann den gleichen Betrag, als ob es von jener winzigen Silberionen-ntration bestimmt würde. In dem Gleichgewicht $AgCy_3'' \leftrightarrows Ag^{\cdot} + 3\,Cy'$ ist $c_{Ag^{\cdot}} = k' \frac{c_{AgCy_3''}}{(c_{Cy'})^3}$. Setzt man dies in den Ausdruck $\varepsilon = 0{,}058 \log \frac{P_{Ag}}{k'' c_{Ag}}$ ein, in welchem k'' ein die Beziehung des osmotischen Druckes zur Konzentration darstellender Faktor ist, und setzt man $k' \cdot k'' = k$, so wird $\varepsilon = 0{,}058 \log \frac{P_{Ag} \cdot (c_{Cy'})^3}{k \cdot c_{AgCy_3''}}$. In ähnlicher Weise dürften sich ganz allgemein die Potentiale eines Metalles gegen seine Komplexsalzlösungen darstellen lassen. Im allgemeinen wird es für die Verwertung solcher Potentiale freilich genügen, wenn man sie zu der mit dem Betrag des Potentials zu vereinbarenden Ionenkonzentration des Metalles in Beziehung setzt; doch sollte man dabei nicht vergessen, daß sehr oft diese Ionenkonzentrationen viel zu klein sind, um un-mittelbar das Potential bestimmen zu können.

Eine Konzentrationskette, von der wir später mehrfach Gebrauch machen werden, ist diejenige, in welcher sich Wasserstoff einmal über einer Säure, das andere Mal über einer Alkalilösung befindet. Die Wasserstoffionen reihen sich ja als Kationen den Metallionen an: benutzt man die Fähigkeit des Wasserstoffs, sich in Platinschwarz, also in der Oberflächenschicht eines platinierten Platinbleches, zu lösen, so hat man den sonst nicht leitenden Wasserstoff in einer metallisch leitenden Lösung, mit deren Hilfe man eine Wasserstoffelektrode ganz ebenso wie eine Metallelektrode herstellen kann. Ihr Potential ist dann durch die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung, in welche sie eintaucht, gegeben, außerdem aber auch durch die vom Druck des gasförmigen Wasserstoffs abhängige Konzentration des Wasserstoffs im Platin. Umspült aber reiner Wasserstoff von Atmosphärendruck den oberen Teil eines platinierten Platinbleches, dessen unterer Teil in irgend eine Lösung taucht, so ist das Potential dieser Elektrode nur noch von der in letzterer vorhandenen $H^{\cdot}$-Konzentration bedingt.

Haben wir nun solche Elektroden einmal in $^{1}/_{1}$-normaler starker Säure, das andere Mal in $^{1}/_{1}$-normaler Lösung einer starken Basis, so liegt eine Konzentrationskette in bezug auf $H^{\cdot}$ vor. Daß deren Konzentration in der sauren Lösung nicht erheblich unter $^{1}/_{1}$-normal liegt, etwa $= 0{,}8$ ist, folgt aus dem hohen Dissoziationsgrade dieser Lösungen.

Auch in der wässerigen Lösung eines Alkalis haben wir eine, wenngleich äußerst geringfügige $H^{\cdot}$-Konzentration anzunehmen. Es ergab sich oben aus der Leitfähigkeit reinsten Wassers für 18° $c_{H^{\cdot}} \times c_{OH'} = 0{,}56 \times 10^{-14}$. In einer $^{1}/_{1}$-normalen Lösung eines starken Alkalis kann $c_{OH'} = 0{,}8$ gesetzt werden; dann ergibt sich $c_{H^{\cdot}} = 0{,}7 \cdot 10^{-14}$.[1] Die EMK der Säurealkalikette berechnet sich hiernach, wenn man von der Flüssigkeitskette absieht, zu

$$\varepsilon = 0{,}058 \log \frac{0{,}8}{0{,}7 \cdot 10^{-14}} = 0{,}81 \text{ Volt.}$$

Der Säurepol ist der positive. Nach W. Ostwalds[2]) und M. le Blancs[3]) Messungen wurde gefunden, wenn man das Ergebnis unter Berücksichtigung des von W. Nernst[4]) für die auftretende Flüssigkeitskette berechneten Wertes korrigiert, 0,81 Volt. Kennen wir also das Potential einer Wasserstoffelektrode in starker normaler Säure, so ist es gegenüber Normalalkalilauge um 0,81 Volt positiver.

Diese Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung ist sehr bemerkenswert und sichert sehr unsere der Berechnung zugrunde gelegte Kenntnis der Dissoziationskonstante des Wassers, welche auch auf anderen Wegen noch bestätigt worden ist.

Schließlich sei auf folgende Nutzanwendung der Formel für die EMK von Konzentrationsketten hingewiesen: Hat man zwei Lösungen eines n-wertigen Metalles, in welchen sich die Konzentrationen seiner Ionen wie 10 : 1 verhalten, so ist stets gegenüber der letzteren das Potential des Metalles bei gewöhnlicher Temperatur (18°) um $\frac{0{,}058}{n}$ Volt positiver als gegen die erstere. Verhalten sich aber in den Lösungen nicht die Konzentrationen der Metallionen, sondern diejenigen einfacher Salze dieses Metalles wie 10 : 1, so ist das Konzentrationsverhältnis der Metallionen in solchen Lösungen, in Hinblick auf die mit der Verdünnung fortschreitende Dissoziation, stets um mehr oder weniger kleiner als 10 : 1. Dann stellt die oben für ein eine Zehnerpotenz betragendes Verhältnis der Ionenkonzentration berechnete Potentialdifferenz einen Höchstwert dar.

---

[1]) Bei einer Konzentration von 10^{-14} Grammionen in 1 Liter dürfen in 1 cbmm noch 10^4 einzelne Ionen als vorhanden angenommen werden. In solcher Konzentration können die Ionen also noch unbedenklich als unmittelbar potentialbestimmend gelten; vgl. die Fußnote auf der vorigen Seite.

[2]) Zeitschr. phys. Ch. 11, 521 (1893).

[3]) Zeitschr. phys. Ch. 12, 353 (1893).

[4]) Zeitschr. phys. Ch. 14, 155 (1894).

4. Daniellsche Ketten.

Die Strom erzeugende Arbeitsleistung in Konzentrations- und Flüssigkeitsketten ist nicht eigentlich eine chemische Arbeit, sondern vielmehr nur osmotische Arbeit, indem der Ausgleich von Konzentrationsunterschieden die Quelle der entwickelten elektrischen Energie darstellt. Der Vorgang ist völlig analog dem, bei welchem Gas von höherer Konzentration, höherem Druck, auf niederen Druck übergeht. Dabei wird bekanntlich das sich ausdehnende Gas kälter, bzw. nimmt es, wenn man seine Temperatur konstant hält, Wärme aus der Umgebung auf und zieht diese zur Leistung mechanischer Arbeit heran. In ganz derselben Weise liefert eine Konzentrationskette Strom unter Abkühlung und ihre bei isothermem Verlaufe zu gewinnende maximale Leistung elektrischer Energie geschieht auf Kosten von Wärme aus der Umgebung.

In dem oben besprochenen Daniellschen Element aber ist, wie dargelegt wurde, ein chemischer Vorgang, die Ausfällung des Kupfers durch Zink, die Quelle der zu gewinnenden elektrischen Arbeit. Ihr Betrag ergibt sich hier aus der Differenz der Potentiale von zwei verschiedenen, in die Lösung je eines ihrer Salze tauchenden Metalle zu

$$\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{n_1}\log\frac{P_1}{p_1} - \frac{0{,}0002\,T}{n_2}\log\frac{P_2}{p_2}\ ,$$

wobei die Werte mit dem Index 1 auf das eine, diejenigen mit dem Index 2 auf das andere Metall sich beziehen. Wiederholt sei, daß die verschiedenen Vorzeichen der Potentiale durch die Bedingung $P \lesseqgtr p$ gegeben sind, also obige Formel nicht ändern. In ihr muß, damit der ganze Ausdruck positives Vorzeichen behält, das Potential des Metalles, auf welches sich P_1 und p_1 beziehen, das positivere sein; dasselbe bildet dann im Sinne der für die Vorzeichen der Potentiale oben erwähnten Bezeichnungsweise den negativen Pol der Kette.

Die Gültigkeit obiger Formel hat zur Voraussetzung, daß der Sitz der elektromotorischen Kraft von Ketten nach dem Typus der Daniellschen, die man kurzweg auch **Daniellsche Ketten** nennt, lediglich in den Potentialsprüngen an den Berührungsstellen der Metalle mit der zugehörigen Lösung zu suchen ist. Außer diesen Grenzflächen verschiedener Stoffe können für die Erzeugung von Spannungsdifferenzen noch in Frage kommen diejenige, an welcher die beiden Metalle im Schließungskreise sich berühren, sowie diejenige, wo die beiden Metalllösungen zusammenstoßen. An ersterer Stelle suchte ja VOLTA den Sitz der EMK galvanischer Elemente. Es hat sich jedoch gezeigt, daß verschiedene Metalle, welche sich unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit berühren, wenn überhaupt, so höchstens ganz verschwindend kleine Potentialdifferenzen geben, welche hier jedenfalls vernachlässigt werden können. Auch die an der Grenzfläche der beiden Metallsalzlösungen auftretende Flüssigkeitskette kann gemäß der für gleichkonzentrierte Lösungen verschiedener Salze oben gegebenen Formel (S. 106) oft auf verschwindend niedrigen Werten gehalten werden, weil ja ähnliche Salze gerade von Schwermetallen im allgemeinen gleiche Dissoziationsgrade, und die Metallionen nur wenig voneinander verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen. Die obige Formel kann somit als sehr angenäherter Ausdruck der elektromotorischen Kraft Daniellscher Ketten gelten.

Diese Formel besagt, daß außer von der durch die Größen P_1 und P_2 zum Ausdruck gelangenden chemischen Eigenart der in der Kette gegeneinander geschalteten Metalle, auch die für die Beträge der osmotischen Drucke p_1 und p_2 maßgebende Konzentration der Ionen dieser Metalle bestimmend ist für die Höhe der elektromotorischen Kraft. Gibt man für zwei gleichwertige Metalle, also für den Fall $n_1 = n_2$, obiger Formel die Gestalt

$$\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{n}\left(\log\frac{P_1}{P_2} - \log\frac{p_1}{p_2}\right)\ ,$$

so sieht man, daß die EMK eines Elementes vom Typus des Daniellsch gegebenen Metallen noch geändert werden kann, wenn sich das Verhältni Ionenkonzentrationen in den beiden Metalllösungen ändert. Da die ei Salze der Schwermetalle im allgemeinen etwa gleichen Dissoziationsgrad wird man durch gleichmäßige Verdünnung beider Lösungen, oder durch wendung gleichkonzentrierter Nitrat-, Acetat-, Chloridlösungen statt der me brauchten Sulfatlösungen an der EMK solcher Elemente kaum etwas ändern. gegen kann man sie steigern dadurch, daß man der Metallsalzlösung am neg Pol eine möglichst kleine, der am positiven Pol eine möglichst große konzentration erteilt.

Das hat schon vor längerer Zeit MEIDINGER empirisch für das D Element festgestellt und benutzt, als er diesem eine praktisch brauchbarere vor allem durch Verminderung des inneren Widerstandes und durch mögli Konstanthaltung seiner EMK, zu geben suchte. Die nach ih nannte Form des Daniell-Elementes, das Meidinger-Ele welches z. B. in der Schwachstromtechnik, der Telegr lange Zeit große Verbreitung hatte, bedient sich eines verengten zylindrischen Glasgefäßes A (Fig. 44). In de unterem Teile liegt ein spiralig aufgewundenes, nach oben d einen isolierten Draht abgeleitetes Kupferband B als posi Pol, während parallel der Wand des weiteren Teils ein Z der aus amalgamiertem Zinkblech C als negativer Pol in Gefäß eingestellt ist. Dieses wird mit 10prozentiger Magnesi sulfatlösung gefüllt, die Konzentration der Zinkionen am Z ist also auch nach längerer Zeit eine geringfügige. Die Kup lösung wird an das Kupfer aus einer mit festem Kupfervit und gesättigter Kupfersulfatlösung beschickten umgekehrten G kugel D zugeführt, deren Mündung mittels eines Korkes ein schmales, bis das Kupfer reichendes Glasrohr trägt; aus diesem sinkt gesättigte Kupfersul lösung nach unten und schichtet sich unter die Magnesiumsulfatlösung. Ein vorgerichtetes Element gibt bei 30 Ohm Widerstand eine Klemmenspannung 1,0 Volt und behält diese verhältnismäßig lange bei.

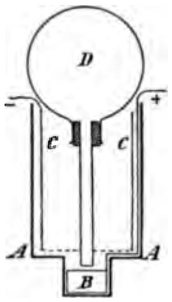


Fig. 44.

Eine weitere wichtige Anwendung findet die schon gegebene Formel Danielsche Ketten bei der Einrichtung der Normalelemente (vgl. S. 1 Um deren für lange Zeit bei bestimmter Temperatur unveränderliche EMK zu währleisten, dürfen die Konzentrationen der die Elektroden bespülenden Lösun während der Benutzung des Elementes sich nicht ändern, sie müssen also im Z stande der Sättigung erhalten bleiben. Daher umgibt man die Elektroden nicht mit der gesättigten Lösung ihrer Salze sondern auch mit festem Salz. Da aber wechselnder Temperatur die Konzentration verschiedener gesättigter Salzlösun meist verschieden starke Änderungen erfährt, ist dann auch eine erhebliche Ände der EMK, ein hoher Temperaturkoeffizient des Elementes, zu erwarten. Das t z. B. beim Clark-Element in Hinblick auf die starke Zunahme der Löslichkeit Zinksulfates im Verhältnis zu der des Merkurosulfates mit steigender Temper zu; das Potential von Kadmium gegen gesättigte Kadmiumlösung unterliegt ab solchen Änderungen nur in sehr geringem Maße, da die entsprechende relati Löslichkeit des Kadmiumsulfates von der Temperatur nur sehr wenig beeinfl ist; daher hat das Kadmiumelement den verhältnismäßig sehr kleinen Temperat koeffizienten, welcher seine praktische Anwendung so bequem macht. Die Ko zentration der Merkuroionen am positiven Pol der Normalelemente wird ebenfal durch die Sulfatkonzentration der umgebenden Lösung bedingt. In einer Merkur sulfatlösung muß das Löslichkeitsprodukt

$$(c_{Hg'})^2 \times c_{SO_4''} = \text{konst.}$$

en. Da nun Merkurosulfat sehr schwer löslich ist, vermindert das in der vorhandene Zink- oder Kadmiumsulfat durch seine SO_4'' sehr erheblich nzentration des $Hg^{\cdot}$ und ist dadurch mitbestimmend auch für das Potential ıecksilberelektrode.

rmalelektroden und Einzelpotentiale der Metalle; Spannungsreihe.

ie Daniellschen Ketten zeigen, wie wir sahen, in ihrer EMK stets die nz der Potentiale zweier Metalle. Es ist nun eine theoretisch und ch sehr wichtige Aufgabe, für jedes einzelne Metall diejenigen Arbeitse festzustellen, welche bei seinem Übergange in seine Ionen, bzw. bei mgekehrten Vorgange gewonnen werden können.

)ie Lösung dieser Aufgabe ermöglicht sich nur auf dem Wege, daß ein isches Element sich herstellen läßt, dessen eine Elektrode das Potential esitzt, für welche also im Sinne der Nernstschen Formel $P = p$ ist. Liegt eine : also z. B. mit $\varepsilon_2 = 0$ vor, so wird, da dann EMK $= \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ ist, etwa EMK $= \varepsilon_1$, die für ein solches Element beobachtete EMK wäre gleich dem Potential lektrode, welche in diesem Element derjenigen vom Potential Null entgegenaltet wäre. Würde auf diese Weise das Potential einer einzelnen Elektrode elt sein, so brauchte man diese nur der Reihe nach mit anderen Elek- ı zu galvanischen Elementen zu kombinieren und würde dann aus den enzen der EMK solcher Elemente und dem Potentiale der ersten Elektrode otentiale der anderen Elektroden finden.

Eine Elektrode vom Potential Null hat man geglaubt, in der sogenannten ıl- oder **Tropfelektrode** gefunden zu haben. Läßt man nämlich z. B. in it verdünnter Schwefelsäure beschicktes Gefäß, auf dessen Boden sich Queck- befindet, aus einer feinen Öffnung Quecksilber fließen, so daß es alsbald öpfchen zerreißt, und verbindet die unter der Schwefelsäure ruhende mit on oben einfließenden Quecksilbermasse durch einen Schließungsdraht, so man, daß in diesem ein Strom fließt, und zwar vom ruhenden nach dem nden Quecksilber. Diese Erscheinung kann man folgendermaßen deuten: mit Quecksilber in Berührung stehende Schwefelsäure enthält, z. B. durch Einfluß des Luftsauerstoffes, kleine Mengen von Quecksilbersalz. Wegen des niedrigen Betrages der elektrolytischen Lösungsspannung des Quecksilbers rt der durch diese kleinen Salzmengen gegebene osmotische Druck der uroionen, um, wie wir oben sahen, das Quecksilber positiv zu laden und Oberfläche der Kapillarspannung entgegen auszudehnen. Solange nun an kleinen Öffnung eine ruhende Quecksilberkuppe besteht, hat diese gegeneiner bestimmten Lösung das gleiche Potential wie eine größere Masse Metalles. Läßt man aber aus der feinen Öffnung das Quecksilber ausfließen, ehnt sich unter dem Druck des nachfolgenden Quecksilbers zunächst, ehe Tropfen abreißt, das Quecksilber aus der Öffnung hervor. Das ist eine Wir-, wie sie durch stärkere positive Ladung auch hervorgebracht würde. Um Gleichgewicht an der Oberfläche herzustellen, müssen aus der Lösung Queckrionen auf den sich bildenden Tropfen übergehen. Die Lösung um diesen m wird an Quecksilber verarmen, und eine stärker geladene Doppelschicht auf ruhendem Quecksilber auf dem aus seiner Öffnung eben austretenden ecksilber entstehen und mit diesem, wenn es als Tropfen schließlich abreißt, am Boden des Gefäßes ruhenden Quecksilbermasse zugeführt werden. An en Oberfläche wird dann, indem Quecksilber in Lösung geht, der normale ungszustand wieder hergestellt. Es bildet sich also zwischen tropfendem und endem Quecksilber, wie W. Nernst[1]) ausführte und W. Palmaer[2]) experimentell

[1] Zeitschr. Elektroch. 4, 29 (1897).
[2] Zeitschr. phys. Ch. 25, 265 (1898) u. 28, 257 (1899).

erwiesen hat, eine Konzentrationskette heraus, welche an der ruhenden Metallmasse die größere Konzentration an Merkuroionen besitzt. Die Verarmung dieser Ionen kann an der tropfenden Elektrode so weit gehen, bis der osmotische Druck der Quecksilberionen dessen elektrolytischem Lösungsdruck gleich ist. Darüber hinaus kann sie nicht gehen, da sonst unter dem elektrolytischen Lösungsdruck Merkuroionen aus dem tropfenden Quecksilber in Lösung gehen würden, bis wieder osmotischer Druck und Lösungsdruck gleich geworden sind. Die Tropfelektrode wird also so lange ihr Potential gegen ruhendes Quecksilber steigern können, bis $P = p$ an ihr geworden ist, sie also gegen die Lösung das Potential Null hat.

Indem man nun annimmt, daß wenn in Lösungen, welche sehr arm an Quecksilberionen sind, also dessen schwerstlösliche Salze enthalten, der maximale Potentialunterschied zwischen schnell tropfendem und ruhendem Quecksilber erreicht ist, dann an jenem tatsächlich das Potential Null besteht, kann man die gefundene EMK einer aus ruhendem und tropfendem Quecksilber hergestellten Kette dem Potential des ruhenden Quecksilbers gegen die angewandte Lösung gleich setzen.

Auf diesem zuerst von W. Ostwald[1]) angegebenen Wege hat man, zumal aus den sehr sorgfältigen Messungen von F. Paschen[2]) unter anderem gefunden:

$$Hg/HgCl \text{ in } {}^1/_1\text{-}n\text{-}KCl = -0{,}56 \text{ Volt.}$$

Stellt man nun aus Quecksilber und Quecksilberchlorür, welche sich unter $^1/_1$-n-KCl-Lösung befinden, und aus irgend einem anderen in seine Lösung tauchenden Metalle eine Daniellsche Kette her und bestimmt deren EMK, so ist damit, da jetzt das Potential des Quecksilbers hier bekannt ist, das Potential des zweiten Metalles ohne weiteres bestimmt. Eine Elektrode, welche nach Bereitung nach einer gegebenen Vorschrift stets ein genau bestimmtes Potential gegen die berührende Lösung zeigt, wird eine Normalelektrode oder Bezugselektrode genannt. Da das Quecksilber vor anderen Metallen den Vorzug hat, als Flüssigkeit stets eine gleichmäßige Oberfläche zu besitzen, und daher nicht wie feste Metalle leicht kleine auf Oberflächenänderungen beruhende Unsicherheiten im Potential zeigt, so werden Normalelektroden mit Vorliebe mittels Quecksilber hergestellt. Eine Quecksilberelektrode, welche mit Kalomel und $^1/_1$-n-KCl-Lösung in leitende Berührung gebracht ist, zeigt ein mit großer Sicherheit sich einstellendes, ganz konstantes Potential[3]) und wird unter der Bezeichnung Normalkalomel- oder Kalomelelektrode nach Ostwalds Vorgange sehr allgemein gebraucht; sie hat also gegen die das Maximum ihres Potentials zeigende Tropfelektrode den Wert −0,56 Volt.

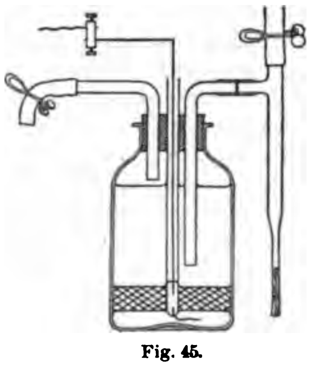


Fig. 45.

Man stellt sie für praktische Messungen zweckmäßig folgendermaßen her (Fig. 45): Auf den Boden eines weithalsigen Glasfläschchens bringt man eine $^1/_2$ bis 1 cm hohe Schicht aus sorgfältigst gereinigtem Quecksilber, darüber einige Gramm fein verteiltes Kalomel und füllt das Gläschen bis fast an den Hals mit $^1/_1$-n-KCl-Lösung, welche man zuvor mit Quecksilber und etwas Kalomel gründlich durchgeschüttelt hat. Der das Gefäß gut abschließende Stopfen trägt drei Bohrungen. Durch die eine derselben geht ein einen kleinen eingeschmolzenen Platindraht tragendes Glasrohr, in welchem zur Stromleitung ein Tropfen Quecksilber und ein Kupferdraht sich befinden; der Platindraht muß sich ganz unter

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 1, 583 (1887).
[2]) Wiedem. Ann. 41, 22 (1891).
[3]) S. Coggeshall, Zeitschr. phys. Ch. 17, 62 (1895); L. Sauer, ebenda 47, 146 (1904).

dem Quecksilber der Elektrode befinden. Durch die beiden anderen gehen zwei rechtwinklig gebogene Glasrohre; eines derselben trägt einen mit Quetschhahn verschließbaren Gummischlauch und mündet dicht unter dem Stopfen. Das andere steht mit einem ⊣-Rohr in Verbindung, dessen oberes Ende mit Gummi und Quetschhahn verschlossen ist, während das untere ausgezogene Ende einen leicht zu entfernenden Pfropf aus Filtrierpapier trägt. Bläst man jetzt von dem ersteren Rohr Luft in das Gefäß, so füllt sich das zweite Rohr mit der Chlorkaliumlösung; man schließt die Quetschhähne, und die Elektrode ist gebrauchsfertig und kann nun mit einer anderen Lösung in Verbindung gebracht werden. Ist die Messung mit dieser vollendet, so ersetzt man den Papierpfropfen im Ansatzrohr durch einen anderen, nachdem letzteres mit etwas aus dem Gefäß herausgeblasener Chlorkaliumlösung ausgespült ist, und eine neue Messung kann beginnen[1].

Das Potential der Kalomelelektrode fand man unter Umständen ein wenig durch äußere Erschütterungen beeinflußt. Da dieser, später auf ungenügende Sättigung der Chlorkaliumlösung mit Kalomel zurückgeführte, Übelstand stets fortfällt, wenn man als Elektrolyt $^1/_{10}$-n-KCl-Lösung anwendet[2], so hat man mit dieser Lösung die sogenannte Zehntelnormalkalomelelektrode hergestellt und auch vielfach benutzt. Infolge der geringeren Cl'-Konzentration wird im Löslichkeitsprodukt des Quecksilberchlorürs $c_{Hg'} \times c_{Cl'} =$ Konst. hier $c_{Hg'}$ größer als in $^1/_1$-n-KCl-Lösung; deshalb muß das Potential dieser Elektrode negativer sein als das der Normalkalomelelektrode. Gefunden ist zwischen beiden der Potentialunterschied 0,0514 Volt. Unter Berücksichtigung der Flüssigkeitskette

$$n\text{-}KCl/0{,}1\text{-}n\text{-}KCl = 0{,}0003 \text{ Volt}$$
$$+ \leftarrow$$

ergibt sich bei 18° für das Potential der Zehntelnormalkalomelelektrode oder kurz der Zehntelnormalelektrode —0,6117 Volt[3]) gegen die Tropfelektrode.

Die Art der Verwertung der mit Hilfe dieser Normalelektroden gewonnenen Versuchsergebnisse erläutern folgende Beispiele: Wird die Kalomelelektrode mit ihrem Ansatzrohr in eine $^1/_1$-normale Kupfersulfatlösung getaucht, in welcher sich eine Kupferelektrode befindet, so ergibt sich zwischen dieser und dem Quecksilber in der Normalelektrode eine EMK von 0,025 Volt; hierbei ist das Kupfer der + Pol. Das Potential des Kupfers gegen seine $^1/_1$-normale Sulfatlösung findet man nun nach dem Schema

$$Cu \,/\, {}^1/_1\text{-}n\text{-}CuSO_4 \,/\, HgCl\, {}^1/_1\text{-}n\text{-}KCl \,/\, Hg$$
$$\longrightarrow \quad -0{,}025$$
$$\longrightarrow \qquad\qquad \longleftarrow$$
$$-0{,}585 \qquad\qquad -0{,}56$$

zu — 0,585 Volt. In ähnlicher Weise findet man aus

$$Zn \,/\, {}^1/_1\text{-}n\text{-}ZnSO_4 \,/\, HgCl\, {}^1/_1\text{-}n\text{-}KCl \,/\, Hg$$
$$\longleftarrow \quad -1{,}072 \text{ Volt}$$
$$\longrightarrow \qquad\qquad \longleftarrow$$
$$+0{,}512 \qquad\qquad -0{,}56 \text{ Volt}$$

das Potential des Zinks gegen seine $^1/_1$-normale Sulfatlösung zu + 0,512 Volt.

In neuester Zeit gewinnt die Vermutung, die Tropfelektrode könne vielleicht nicht das für sie angenommene Potential Null besitzen, an Wahrscheinlichkeit. Die Annahme, daß die Tropfelektrode beim Maximum ihres Potentialunterschiedes gegen ruhendes Quecksilber das Potential Null hat, beruht ja

---

1) Eine andere Form von Bezugselektroden s.: W. Ostwald und R. Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen; 2. Aufl. (Leipzig, bei W. Engelmann 1902), S. 377.

2) Th. Richards, Zeitschr. phys. Ch. 24, 39 (1897).

3) L. Sauer, a. a. O.

darauf, daß jetzt das Maximum der Verarmung an $Hg^{\cdot}$ für jene eingetreten ist. Diese Annahme ist aber nur dann streng richtig, wenn gar keine Diffusion dieser Verarmung entgegenwirkt, eine sicherlich nicht ohne weiteres erfüllte Bedingung.

Es hat nun BILLITZER[1]) auf folgender Grundlage eine Elektrode vom Potential Null herzustellen gesucht: Erlangt ein Metallteilchen, welches in einer Lösung schwebt, eine positive Ladung, so wird es sich unter einem Potentialgefälle, ganz wie ein positives Kolloïd, nach der Anode bewegen; ist es negativ, aber nach der Kathode. Durch Ladung von außen kann man es nun dahin bringen, daß es ruht, bzw. bei weiterer Ladung seine Bewegungsrichtung ändert. Im Fall, daß die Ruhe erreicht ist, hat das gedachte Metallteilchen das Potential Null gegen die Lösung. Es zeigt sich nun, daß Platin, welches in dieser Weise auf das Potential Null gebracht war, sich merkwürdigerweise gegen die $^1/_{10}$-Normal-Kalomelelektrode um 0,125 Volt negativer erwies, während die Tropfelektrode gegen diese um 0,612 Volt positiver ist. Das so gefundene Nullpotential erscheint also um —0,74 Volt negativ gegenüber dem Potential der in $^1/_1$-*n*-KCl zum Maximum sich ladenden Tropfelektrode. Eine Entscheidung über die wirkliche Lage der Kalomelelektrode zum Potential Null kann bisher nicht getroffen werden.

Um die hierdurch geschaffene Unsicherheit zu vermeiden, hat NERNST[2]) den Ausweg vorgeschlagen, vorläufig überhaupt auf eine, von dem durch die Bedingung $P = p$ gekennzeichneten „absoluten" Null-Potential ausgehende Zählung zu verzichten, und willkürlich irgend einer immer wieder sicher reproduzierbaren Elektrode das Potential Null zuzuschreiben. Hierbei ist es in mancher Hinsicht zweckmäßig, als Nullwert das Potential anzunehmen, welches Wasserstoff von Atmosphärendruck einer platinierten Platinelektrode erteilt, wenn diese in eine in bezug auf $H^{\cdot}$ normale Lösung taucht. So ist man zur „Normalwasserstoffelektrode" gelangt, deren Potential als das „relative" Null-Potential bezeichnet werden kann.

Eine Form, in welcher man eine Wasserstoffelektrode für genaue Messungen zu benutzen pflegt, wird durch die nebenstehende Figur 46 erläutert[3]): Der aus einem Kippschen Apparat mittels Zink und Schwefelsäure entwickelte und durch Wasser und Kaliumpermanganatlösung gewaschene Wasserstoff tritt zunächst durch eine Waschflasche, in welcher er durch 2-*n*-Schwefelsäure streicht, um deren Dampfspannung anzunehmen. 2-*n*-Schwefelsäure wird benutzt, weil in ihr die Konzentration des $H^{\cdot}$ als sehr nahe $= 1$ angenommen werden darf. Aus der Waschflasche gelangt der Wasserstoff an die etwa zur Hälfte in 2-*n*-Schwefelsäure tauchende platinierte Platin-Elektrode *B*, um durch den Luftabschluß *H* in die Atmosphäre zu entweichen. Ist die Elektrode einmal mit Wasserstoff gefüllt, so genügt es, der in einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehaltenen Vorkehrung einen ganz langsamen, dauernden Wasserstoffstrom zuzuführen, um auf eine auf $\pm 0{,}0001$ Volt sichere Konstanz ihres Potentials rechnen zu können. Die Ableitung zur Verbindung mit der gegen diese Normalelektrode zu messenden Elektrode kann ähnlich wie bei der Kalomelelektrode geschehen. Durch Änderung der Beschickung kann man beliebig viele verschiedene Wasserstoffelektroden herstellen. Deren Potential aber liegt von dem der Normalwasserstoffelektrode um Beträge entfernt, welche man genau voraussagen kann, wenn die $H^{\cdot}$-Konzentration der

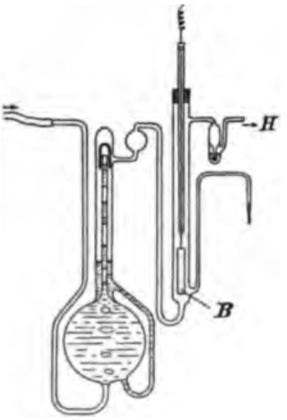


Fig. 46.

[1]) Zeitschr. Elektroch. 8. 638 (1902).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 253 (1900); vgl. auch ebenda 8, 642 (1902). Vgl. hierzu auch W. OSTWALD, Zeitschr. phys. Ch. 35, 333 (1900).
[3]) N. T. M. WILSMORE, Zeitschr. phys. Ch. 35. 296 (1900); 36, 91 (1901).

Hg/Hg_2SO_4 in $^2/_1$-n-H_2SO_4 = −0,676 Volt[1]) bei 18°.
Hg/Hg_2SO_4 in $^1/_1$-n-H_2SO_4 = −0,692 Volt[1])[2]) bei 18°.
Hg/Hg_2O in $^1/_1$-n-KOH = −0,136 ± 0,003 Volt[3]) bei 18°.

Die Werte der Metallpotentiale werden stets gegen die Kalomelelektr messen, und sind, zumal durch die eingehenden Untersuchungen von B. NEU besonders für die Sulfatlösungen festgestellt worden. Im folgenden sind Zeit nach WILSMOREs Untersuchungen als die sichersten geltenden Werte zusa gestellt, und zwar sowohl als ε_h, auf die Wasserstoffelektrode = 0 bezog auch als ε_c, auf die Kalomelelektrode = −0,560 Volt bezogen, wie es allgemein geschah. Da nun die in den einzelnen Fällen benutzten Elel auch bei gleicher Normalität doch nicht gleiche Ionenkonzentrationen b hat WILSMORE, wo es möglich war, die Potentiale auf die Ionenkonzentr umgerechnet und die so erhaltenen Werte als „elektrolytische Potentiale" zeichnet. In der folgenden Übersicht sind auch einige dieser Werte sowie ihrer Berechnung aus Leitfähigkeitsmessungen in den bei den Messungen be Lösungen angenommenen Ionenkonzentrationen angegeben. Gegen eine I welche in bezug auf ein n-wertiges Metallion c-fach normal ist, zeigt das dann bei 18° das Potential

$$\varepsilon_h = \mathrm{EP} - \frac{0{,}058}{n} \log c \,.$$

Gemessene Elektrode	Ionenkonz.	ε_h	ε_c	EP ε_h
$Mg/1{,}0\text{-}n\text{-}MgSO_4$	0,13	+ 1,508	+ 1,231	+ 1,491
$Mn/1{,}0\text{-}n\text{-}MnCl_2$		+ 1,097	+ 0,82	
$Zn/1{,}0\text{-}n\text{-}ZnSO_4$	0,114	+ 0,801	+ 0,518	+ 0,770 ± 0,003
$Fe/1{,}0\text{-}n\text{-}FeSO_4$ [5])	0,12	+ 0,66	+ 0,38	
$Co/1{,}0\text{-}n\text{-}CoSO_4$ [5])	0,11	+ 0,45	+ 0,17	
$Ni/1{,}0\text{-}n\text{-}NiSO_4$ [5])	0,11	+ 0,60	+ 0,32	
$Cd/1{,}0\text{-}n\text{-}CdSO_4$	0,108	+ 0,439	+ 0,162	+ 0,421 ± 0,005
$Tl/0{,}1\text{-}n\text{-}Tl_2SO_4$	0,065	+ 0,392	+ 0,115	+ 0,322 ± 0,002
$Pb/1{,}0\text{-}n\text{-}PbN_2O_6$	0,15	+ 0,162	− 0,115	+ 0,148
$H_2/2{,}0\text{-}n\text{-}H_2SO_4$	1,0	± 0,0	− 0,277	± 0,0
$As/AsCl_3$ [6])	?	− 0,29	− 0,57	
$Bi/Bi_2(SO_4)_3$ [6])	?	− 0,35	− 0,63	
$Sb/SbCl_3$ [6])	?	− 0,47	− 0,75	
$Cu/1{,}0\text{-}n\text{-}CuSO_4$	0,11	− 0,308	− 0,585	− 0,329
$Ag/1{,}0\text{-}n\text{-}AgNO_3$	0,58	− 0,771	− 1,048*	− 0,771

[1]) WILSMORE a. a. O.
[2]) Nach SAUER a. a. O. = [− 0,685 − 0,0011 (t^0 − 18°)] Volt.
[3]) Eigene Messungen des Verf.
[4]) Zeitschr. phys. Ch. 14, 229 (1894).
[5]) Die früher nach den Untersuchungen von NEUMANN für die Potentiale von Eisen und Kobalt angenommenen Werte:

$Fe/n\text{-}FeSO_4/$	ε_h + 0,370	ε_c + 0,093 Volt
$Co/n\text{-}CoSO_4/$	+ 0,258	− 0,019 Volt
$Ni/n\text{-}NiSO_4/$	+ 0,255	− 0,022 Volt

sind nach neuesten Untersuchungen von W. MUTHMANN und F. FRAUNBERGER [Sitzun Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss. 34, 201 (1904)] jedenfalls erheblich zu negativ; noch mehr von dem kürzlich von H. EULER [Zeitschr. anorg. Ch. 40, 93 (1904)] für Ni bestimmtei Die nach MUTHMANN und FRAUNBERGER ermittelten den Gleichgewichtspotentialen voi Kobalt und Nickel wahrscheinlich sehr viel näher liegenden Werte sind in obige Tab genommen.

[6]) Die Potentiale dieser Metalle sind gemessen gegen Lösungen, welche aus einem äquivalent der angegebenen Salze durch Übergießen mit 1 Liter Wasser erhalten wurd diese Salze hierbei durch Hydrolyse in schwer lösliche basische Salze bzw. in Oxyd üb so ist die Metallionenkonzentration in der Lösung nur klein und außerdem unbestimmt.

)ie in dieser Übersicht nach der Lage ihrer gegen ihre einfachen Salze rgebenden Potentiale zusammengestellte Aufeinanderfolge der Metalle stellt Spannungsreihe dar. Ohne weiteres zeigt diese, daß, wenn man ein eser Reihe stehendes Metall mit einem ihm folgenden zu einem die benden Lösungen enthaltenden galvanischen Element kombiniert, in diesem positive Strom von dem in der Spannungsreihe oben zu dem darin unten nden fließt, bei letzterem also als positivem Pole der Kette aus dieser in Schließungskreis hinein austritt, und daß die EMK dieses Elementes gleich der renz der in der Übersicht verzeichneten Potentiale ist.

Die hier angegebene relative Stellung der Metalle ist dieselbe, ob die ösungen, in welche sie eintauchen, etwa Sulfate, Nitrate, Chloride, Acetate : andere einfache Salze in äquivalenter Konzentration enthalten, da in ihnen Dissoziationsgrad, also der osmotische Druck der Metallionen, sich für die e des gleichen Metalles meist verhältnismäßig wenig, und dann im gleichen e, verändert. Die Anwendung dieser verschiedenen Salze ändert also die ntialwerte für dasselbe Metall nur wenig[1]).

Ganz anders wird aber die Sachlage, wenn man zu den Lösungen von Komplexn der Metalle übergeht. In diesen ist ja, wie wir schon mehrfach erörterten, ein sehr kleiner Bruchteil der gelösten Metallmenge als in Gestalt freier Ionen anden anzunehmen, und die Metalle zeigen gegen Lösungen ihrer Komplexsalze llgemeinen erheblich positivere Potentiale als gegen ihre einfachen Salze.

In den Komplexsalzen aber rührt die Konzentration der Metallionen nur r, daß die komplexen Ionen in gewissem Grade in ihre Bestandteile disso: sind. Der Grad dieses Zerfalls ist aber je nach der Natur des komplexen ein sehr wechselnder. Sind komplexe Ionen positiver Metalle reichlicher re Bestandteile zerfallen, als die analogen Ionen negativer Metalle, so daß in den Formeln

$$\varepsilon_1 = \frac{0{,}0002\ T}{n_1} \log \frac{P_1}{p_1} \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = \frac{0{,}0002\ T}{n_2} \log \frac{P_2}{p_2}$$

P_2, aber auch $p_1 > p_2$ ist, so kann ε_2 näher an ε_1 zu liegen kommen als len Fall $p_1 = p_2$, ja es kann sogar positiver werden als jenes. Die folgende sicht[2]) von Werten von ε_h kann dies erläutern für die Lösungen einiger plexen Alkalimetallcyanidsalze.

Elektrolyt $^1/_1$-n-MSO_4	Elektrolyt enthält $^1/_{10}$ Mol MCy_x + $^2/_{10}$ „ KCy in 1 ltr	Elektrolyt enthält $^1/_{10}$ Mol MCy_x + $^4/_{10}$ „ KCy in 1 ltr	Elektrolyt enthält $^1/_{10}$ Mol MCy_x + $^{10}/_{10}$ „ KCy in 1 ltr
+ 0,801 Volt	+ 1,033 Volt	+ 1,182 Volt	+ 1,231 Volt
+ 0,439 „	+ 0,705 „	+ 0,871 „	+ 0,904 „
− 0,308 „	+ 0,610 „	+ 0,964 „	+ 1,169 „

Man sieht, das in Sulfatlösungen gegen Zink um 1,1 Volt negativere Kupfer rt in der Lösung des Kaliumdoppelcyanidsalzes dem Zink immer näher, ießlich bis auf etwa 0,06 Volt und vertauscht dabei seine Stellung gegenr dem Kadmium. Es bedeutet dies, daß in Kaliumcuprocyanidlösungen das on $CuCy_2'$ nur sehr wenig nach $CuCy_2' \rightleftarrows Cu^{\cdot} + 2\,Cy'$, in den Zink- oder miumlösungen die Anionen $ZnCy_4''$ bzw. $CdCy_4''$ aber erheblich reichlicher h $RCy_4'' \rightleftarrows R^{\cdot\cdot} + 4\,Cy'$ zerfallen sind[3]). In Parallele zu dem erörterten elektro-

[1]) Vgl. B. NEUMANN a. a. O.
[2]) Nach Bestimmungen von F. SPITZER und B. DIETHELM.
[3]) Vgl. hierzu die Fußnote auf S. 107.

motorischen Verhalten der drei Metalle steht die Tatsache, daß bei Gegenwart von überschüssigem Cyankalium aus Kaliumcuprocyanid Schwefelwasserstoff kein Kupfersulfür fällt, während er aus den Lösungen der Doppelcyanide von Zink und Kadmium deren Sulfide quantitativ abscheidet. Hier also sind scheinbar die Metallionen in solcher Konzentration vorhanden, daß sie durch Schwefelwasserstoff nachweisbar sind, in der Kupferkaliumcyamürlösung aber sind sie durch dies Reagenz nicht mehr nachweisbar. Dabei ist Schwefelkupfer viel schwerer löslich als Schwefelzink oder Schwefelkadmium, da es von diesen sofort aus neutraler Kupfersulfatlösung abgeschieden wird; es ist daher Schwefelwasserstoff bekanntlich auf Kupfer ein viel empfindlicheres Reagenz als auf Zink oder Kadmium. Dies alles zeigt, wie viel kleiner in Cyanidkomplexlösung die Konzentration der $Cu^{\cdot}$ ist als die der $Zn^{\cdot\cdot}$ oder $Cd^{\cdot\cdot}$ in den oben besprochenen Lösungen. Bei Cyankaliüberschuß steigt das Kupferpotential schneller an als das Zink- oder Kadmiumpotential, vermutlich weil dann das Kupfercyanid an Cyan und Kalium immer reichere Komplexsalze bildet, deren Anionen immer weniger $Cu^{\cdot}$ geben.

Aus obiger Übersicht folgt weiter die interessante Tatsache, daß man durch Kombination von $Zn/ZnSO_4$ mit Cu/konz. KCN zu einem Daniellschen Element gelangt, in welchem Kupfer die Lösungselektrode, also der negative Pol ist, während im äußeren Schließungsdraht der positive Strom vom Zink zum Kupfer geht.

6. Die Spannungsreihe und die chemischen Vorgänge zwischen den Metallen.

Die Spannungsreihe der Metalle kann auch so aufgefaßt werden, daß gegenüber ihren Lösungen von äquivalenter Ionenkonzentration jedes in ihr voraufgehende Metall eine größere Neigung als jedes folgende Metall besitzt, Ionen in seine Lösung zu entsenden. Infolgedessen kann jedes voraufgehende Metall jedes folgende zwingen, seinen Ionenzustand aufzugeben, kann es also aus seiner Lösung fällen, indem es selbst in Lösung geht. So überzieht sich Eisen, welches in eine Kupfersulfatlösuug taucht, mit rotem Kupfer, oder bedeckt sich Zink in einer Bleilösung mit Bleikriställchen; aus Quecksilber, welches sich unter verdünnter Silberlösung befindet, wachsen schöne Nadeln einer festen Lösung von Quecksilber und Silber hervor[1]).

Eine besondere Rolle in der Spannungsreihe spielt der Wasserstoff; aus Lösungen starker Säuren muß er von den in der Spannungsreihe über ihm stehenden Metallen abgeschieden werden. Das nötigt aber nicht dazu, daß er auch in regelmäßigem Strome entwickelt werden muß. Vielmehr kann es vorkommen, wie z. B. an ganz glattem, reinstem Zink, daß das Metall ohne Einwirkung auf verdünnte Säuren zu sein scheint. Es darf dann angenommen werden, daß das Zink von einer gleichmäßigen, dünnen Hülle ausgeschiedenen Wasserstoffes umkleidet sei. Diesem fehlt der Anstoß, einzelne Blasen zu bilden, und so, gegen den Atmosphärendruck arbeitend, zu entweichen. Die Anwendung rauhen Zinks genügt schon, den Wasserstoff zum Entweichen zu bringen, da sie eine gleichmäßige Gashülle ausschließt. Enthält aber z. B. das Zink irgend eine negativere Verunreinigung, etwa Blei, so bildet diese, wenn das Zink in eine Säure taucht, mit den benachbarten Zinkteilchen kleine, in sich kurz geschlossene, galvanische Elemente, in denen das Zink die Lösungselektrode bildet, während der elektronegativere Bestandteil des Elektrolyten, hier also der Wasserstoff, am positiven Pol dieses kleinen Elements, also im gedachten Falle am Blei entladen wird. Hier kann er keine das Metallstück umhüllende Schicht bilden, sondern muß, von dem dauernd vorhandenen elektrischen Gegensatz zwischen Zink und Blei getrieben, auch dauernd entweichen. In dieser Weise befördern ganz allgemein

[1]) Über besondere Erscheinungen bei sehr verdünnten Metallösungen vgl. F. Mylius und O. Fromm, Ber. d. D. chem. Ges. 27, 630 (1894).

stronegativere Verunreinigungen die Wasserstoffentwicklung an positiven Metallen, und oft nimmt man die Hilfe jener absichtlich in Anspruch, wenn man z. B. durch Zusatz von Platinchlorid zur Schwefelsäure die so träge Wasserstoffentwicklung an reinem Zink durch das auf ihm sich niederschlagende Platin zu einer lebhaften macht.

Da reine Säuren keine wahrnehmbaren Mengen von Metallionen enthalten, werden eigentlich alle Metalle, auch die edlen, Wasserstoffionen abscheiden können. Der Vorgang der Wasserstoffentwicklung durch Metalle wird nach der Theorie dann sein Ende finden, wenn die dabei in der Lösung entstandene Metallionenkonzentration das Potential des Metalles auf einen Wert gebracht hat, welcher nicht mehr über dem des Wasserstoffes gegen die vorliegende Lösung sich befindet. Um dies gegenüber normaler $H^{\cdot}$-Konzentration zu erreichen, müßten die Ionen der positiveren Metalle meist in ungeheuer großer, nicht zu verwirklichender Konzentration vorliegen, das Zink, wie die Rechnung lehrt, z. B. zu 10^{20} Grammionen in 1 Liter.

Positive Metalle entwickeln also unter allen Umständen Wasserstoff. Die negativeren Metalle werden aber im allgemeinen schon durch Spuren ihrer einfachen Salze an der Wasserstoffentwicklung gehindert, vollziehen sie also nicht in wahrnehmbarer Menge. Eine Ausnahme machen nur solche Fälle, in denen durch Komplexbildung die Metallionenkonzentration in der Lösung sehr darniedergehalten wird. So entwickelt Kupfer aus starker Salzsäure, in der die Cuproionen zum Teil zur Bildung relativ leicht spaltbarer Komplexe verbraucht werden, nicht unerheblich Wasserstoff, doch so, daß der Vorgang bald zum Stillstand kommt, während ein mit Platindraht umwickeltes Stück Kupferdraht aus Cyankaliumlösung lange Zeit in regelmäßigem Strome Wasserstoff zu entwickeln vermag.

Da reines Wasser auch Wasserstoffionen enthält, wird es, zumal von positiveren Metallen, zersetzt. Deren Ionen treten hier aber gegenüber den von ihnen abgeschiedenen $H^{\cdot}$ zurückgelassenen OH', und es entstehen Metallhydroxyde, welche um so eher und um so dichter auf dem sich lösenden Metall zur Abscheidung gelangen, je schwerer löslich sie sind. Diese können unter Umständen, wenn sie das Metall gleichmäßig überziehen, dieses vor weiterer Wirkung von Wasser oder Wasserdampf schützen, wie es z. B. Aluminiumoxyd auf Aluminium tut. Negative Verunreinigungen befördern auch diese Oxydation der Metalle; so beschleunigen schadhaft gewordene Überzüge von Zinn oder von Nickel das Rosten des Eisens, während eine Berührung desselben mit Zink ein wirksames Schutzmittel gegen Rost ist.

Nach seiner Stellung in der Spannungsreihe sollte Wasserstoff die edleren Metalle aus ihren Lösungen abscheiden. Es gilt dies aber nicht für den gasförmigen Wasserstoff, sondern nur für den Wasserstoff in derjenigen Form, in welcher er auch elektromotorisch wirksam ist, d. h. in der, in welcher er z. B. in Platinschwamm oder im Palladiumblech vorhanden ist[1]). In der Tat fällt ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech Kupfer aus Kupfersulfatlösung, während gewöhnliches Wasserstoffgas dies nicht vermag. Erst das Platin und seine Verwandten werden langsam vom gasförmigen Wasserstoff aus ihren Lösungen abgeschieden.

Oben erkannten wir, daß die chemischen Vorgänge, welche bei der Abscheidung eines Metalles durch ein anderes sich abspielen, wenn man sie in galvanischen Elementen verlaufen läßt, die Quelle der elektromotorischen Kraft der Zellen vom Typus der Daniellschen sind. Bringt man aber die hier aufeinander wirkenden Stoffe in ein einziges Gefäß zusammen, so bemerkt man das Auftreten von Wärme; stellt man das Reaktionsgefäß in ein Kalorimeter, so kann man die Wärmetönung des Vorganges bestimmen. Lange hat man ge-

---

[1]) Vgl. auch Abschnitt 9 dieses Kapitels.

glaubt, daß einerseits die von einem Vorgange ohne Stromlieferung entwickelte Wärmemenge und andererseits die elektrische Energie, welche er zu liefern vermag, einander äquivalent seien, entsprechend der oben (S. 11) entwickelten Beziehung 1 Volt $\times$ 1 Coulomb = 0,239 cal.

Würde diese Äquivalenz wirklich bestehen, so wäre zwischen der auf 1 Grammatom bezogenen Wärmetönung Q des Vorganges:

$$M_1 + M_2X = M_2 + M_1X + Q \text{ cal} \quad ,$$

wo M_1 und M_2 zwei n-wertige Metalle, X ein n-wertiger negativer Rest ist, und der von ihm gelieferten elektrischen Energie εnF die Beziehung: $0{,}239 \cdot \varepsilon nF = Q$ vorhanden. Setzt man für F seinen Wert 96540 Coulomb ein, so wird

$$\varepsilon = \frac{Q}{n \cdot 23073} \text{ Volt.}$$

Man würde nach dieser, von THOMSON herrührenden und nach ihm benannten Formel aus der Wärmetönung eines Vorganges die elektromotorische Kraft einer Kette vorausberechnen können, in welcher dieser Vorgang sich abspielt.

Die sehr häufig gefundene Abweichung zwischen den Ergebnissen dieser Rechnung und dem Versuch führte W. GIBBS und unabhängig von ihm auch H. v. HELMHOLTZ zu einer näheren Untersuchung dieser Beziehungen. Die Grundzüge dieser Überlegungen können vielleicht folgendermaßen dargestellt werden:

Wenn ein System Arbeit leistet, indem seine Energie in andersartige Energieformen quantitativ übergeht, können bezüglich der gelieferten Energieart zwei Fälle eintreten: entweder kann die Wiederzufuhr der erzeugten Energie zu dem verwandelten System das ursprüngliche System zurückbilden, die Energiewandlung ist also eine umkehrbare, oder eine solche Rückverwandlung ist unmöglich, die Energieverwandlung also nicht umkehrbar. Die in umkehrbarer Weise Arbeit leistende Energie ist allein die von uns frei verwandelbare und zu nützlicher Arbeit verfügbare; sie ist von v. HELMHOLTZ als freie Energie bezeichnet worden. Solche Energieformen sind z. B. mechanische und elektrische Energie, deren gegenseitige Umwandelbarkeit in der Beziehung der Dynamomaschine zum Elektromotor zum Ausdruck kommt, oder chemische und elektrische Energie, deren Beziehung durch die Umkehrbarkeit der gewöhnlichen galvanischen Elemente erläutert wird; der in diesen die Spannung erzeugende Lösungsdruck der Metalle kann als Maß von deren freier (chemischer) Energie angesehen werden. Eine nicht umkehrbar verlaufende Energieänderung ist dagegen die Wärmeerzeugung durch ein arbeitendes System: die durch Reibung entstehende Wärme kann nicht ohne sonstige Veränderungen der Maschine oder der Außenwelt zur quantitativen Rückgewinnung der dabei verbrauchten mechanischen Energie benutzt werden.

Wenn nun ein System freie Energie zu liefern vermag, so braucht es darum aber nicht ausschließlich freie Energie zu liefern; es kann zugleich auch Wärme erzeugen, und deren Entstehung ist dann mit der Lieferuug der freien Energie je nach der Art des arbeitenden Systems in bestimmter Weise verknüpft. Es wird sich in diesem Falle die Gesamtenergie des Systems um einen soviel größeren Betrag ändern, als an frei verwandelbarer, „freier" Energie von ihm geliefert wird. Andererseits aber kann ein System bei seiner unter Lieferung frei verwandelbarer Energieformen erfolgenden Betätigung auch Wärme der Umgebung zwingen, in verwandelbare Energieformen übergehen, dann wird die von dem System selbst abgegebene gesamte Energie kleiner sein als die mit seiner Hilfe erzeugte freie Energie.

Wenn nun ein System bald ausschließlich unter Wärmeentwicklung eine Veränderung erfährt, bald die gleiche Änderung aber unter Erzeugung einer frei verwandelbaren Energieform erleidet, so kann letztere nur dann der im ersten Fall entwickelten Wärme genau äquivalent sein, wenn mit der Erzeugung der frei

ndelbaren Energieform durch das gedachte System keine Wärmeentwicklung keine Wärmeaufnahme aus der Umgebung naturnotwendig verbunden ist. mgekehrten Falle wird die bei ausschließlicher Wärmelieferung eintretende mtenergieänderung Q, welche man als die Wärmetönung des Vorganges ichnet, verschieden sein von der Änderung A der freien Energie; für die erenz dieser Größen gilt das v. Helmholtzsche Gesetz:

$$Q - A = - T \frac{dA}{dT} \quad .$$

T die absolute Temperatur bedeutet.

Dieses Gesetz besagt, daß nur, wenn die Änderung der freien Energie eines ems mit der Temperatur $\frac{dA}{dT} = 0$ wird, völlige Äquivalenz zwischen der von em System zu erzeugenden Wärme Q und der von ihm zu liefernden freien gie A bestehen kann.

Sei dieses System ein zu chemischer Umwandlung veranlagtes, so kann entweder nur Wärme liefern oder aber im galvanischen Element elektrische gie und dann zugleich irgendwelche Wärmeänderungen in der Umgebung orrufen. Dann besagt das oben angeführte Gesetz, wenn Q und A in Kalorien edrückt werden, für diesen Fall

$$Q - 0{,}239 \cdot \varepsilon \cdot nF = - T \cdot \frac{0{,}239\, n \cdot F \cdot d\varepsilon}{dT}$$

:

$$\varepsilon = \frac{Q}{n \cdot 23073} + T \frac{d\varepsilon}{dT} \quad .$$

Die Formel lehrt, daß, wenn $\frac{d\varepsilon}{dT}$ positiv ist, ε größer ist, als der Wärme-g des chemischen Prozesses entspricht, in diesem Falle also der letztere einem isothermen Verlauf im galvanischen Element Wärme aus der Um-ng zu zwingen vermag, sich in elektrische Energie zu verwandeln, oder daß t das Element unter Abkühlung arbeitet. Ist dagegen, was tatsächlich der igere Fall ist, $\frac{d\varepsilon}{dT}$ negativ, dann ist ε kleiner als der Wärmetönung ent-che, und das Element gibt, während es Strom isotherm liefert, zugleich me an die Umgebung ab, oder es arbeitet anderenfalls unter Erwärmung. wenn $\frac{d\varepsilon}{dT} = 0$ ist, kann die Thomsonsche Regel gültig sein; beim Daniell-n Element ist dies annähernd der Fall. In welchem Grade in diesem und eren Fällen diese Betrachtungen durch die Tatsachen bestätigt werden, zeigt Übersicht auf folgender Seite, in welcher die durch Versuche bestimmten te der EMK, und außerdem deren Änderung für 1° C sowie die Wärmetönung im Element sich abspielenden Vorgänge, nach den genauen Messungen von Jahn[1]) und von St. Bugarsky[2]) zusammengestellt sind.

Es bleibt nun die Frage, in welcher Weise ein chemischer Vorgang anzu-hen und wodurch er allgemein gekennzeichnet ist, wenn er in einem galva-chen Elemente Strom liefern soll. Offenbar besteht der Unterschied zwischen r Art, wie die Ausfällung des Kupfers durch Zink im Daniellschen Elemente d andererseits beim Eintauchen eines Zinkstabes in eine Kupferlösung erfolgt, rin, daß im galvanischen Element die beiden chemisch aufeinander wirkenden

[1] Wiedem. Ann. 28, 21 (1886); 50, 189 (1893).
[2] Zeitschr. anorg. Ch. 14, 145 (1897).

	ε bei 0° in Volt	Q beob-achtet in cal	$0{,}236 \cdot \varepsilon \cdot nF$ in cal	$\frac{d\varepsilon}{dT}$ in $\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$	Wärmetönung im Element berechnet aus $\frac{d\varepsilon}{dT}$	Wärmetönung im Element berechnet aus $Q - 0{,}236 \cdot \varepsilon \cdot nF$
$Cu/CuSO_4 + 100 H_2O$, $ZnSO_4 + 100 H_2O/Zn$	1,0962	50110	50526	$+0{,}34 \cdot 10^{-4}$	− 428	− 416
Ag, $AgCl/ZnCl_2 + 100 H_2O/Zn$	1,015	52046	46907	$-4{,}02 \cdot 10^{-4}$	+ 5028	+ 5139
Ag, $AgBr/ZnBr_2 + 25 H_2O/Zn$	0,828	39764	38276	$-1{,}05 \cdot 10^{-4}$	+ 1326	+ 1488
Hg, $HgCl/0{,}1$-n-$KCl/1{,}0$-n-$KNO_3/0{,}01$-n-KOH/Hg_2O, Hg	0,1483	− 3280	7566	$+8{,}37 \cdot 10^{-4}$	− 11276	− 10846
$Hg/HgC_2H_3O_2/1{,}0$-n-$KC_2H_3O_2/0{,}01$-n-$KOH/Hg_2O/Hg$	0,2641	13270	12138	$-0{,}81 \cdot 10^{-4}$	+ 1092	+ 1032

Stoffe sich nicht an derselben Stelle, sondern an zwei räumlich voneinander getrennten, aber in elektrisch leitender Verbindung miteinander stehenden Orten befinden. Dies ist Bedingung dafür, daß ein chemischer Vorgang elektromotorisch wirksam ist. Baut man z. B. ein Element $Zn/ZnSO_4/K_2SO_4/Pt$, so kann hierin Strom nur fließen dadurch, daß Zink in Lösung geht, und am Platin aus der wässerigen Lösung $H^{\cdot}$ entladen wird. Da aber hier sehr wenig $H^{\cdot}$ überhaupt vorhanden ist, und nach Abscheidung einer ganz kleinen Menge durch die am Platin verbliebenen OH' die $H^{\cdot}$-Konzentration noch wesentlich vermindert wird, so kann erheblicher Stromdurchgang nur stattfinden, wenn man die Kaliumsulfatlösung ansäuert und damit ihre $H^{\cdot}$-Konzentration vermehrt. Es wäre aber, wie man sieht, ganz falsch, wollte man zum Zweck der Stromerzeugung die Schwefelsäure, aus der im Element das Zink Wasserstoff unter gleichzeitiger Stromlieferung entwickeln soll, in die Zinksulfatlösung gießen; dann würde zwar auf dieser Seite des Elementes Wasserstoff entwickelt, aber es würde sich hier nur Wärme auftreten, und Stromlieferung fände nicht statt[1]).

Die beiden chemischen Vorgänge im Daniellschen Elemente, welche die Quelle von dessen elektromotorischer Kraft sind, die Entstehung von Zinkionen aus Zink und die Abscheidung des Kupfers aus Kupferionen können vom Standpunkte der Chemie aus auch als ein Oxydations- und ein Reduktionsvorgang aufgefaßt werden. Denn will man den Vorgang der Auflösung des Zinks für sich, ohne daß eine Abscheidung anderer Ionen nötig ist, durchführen, so muß man es vorher oxydieren, und daß man reduzieren muß, wenn ein Metall aus seiner Lösung abgeschieden werden soll, ist bekannt.

Der Grund, daß hier ein Oxydations- und ein Reduktionsvorgang Strom liefern, ist darin begründet, daß beide unter Änderungen von Ionenladungen verlaufen, und zwar der erstere unter Erzeugung negativer, der letztere unter Abgabe positiver Ladungen an die Elektroden. Man kommt so zu dem wichtigen Schluß, daß irgend ein chemischer Vorgang, durch welchen eine Oxydation bzw. Reduktion bewirkt wird, dann elektromotorisch wirksam gemacht werden kann, wenn bei ihm Änderungen von Ionenladungen eintreten; man wird dann nur die hierbei aufeinander wirkenden Stoffe, das Oxydations- und das Reduktionsmittel, an

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. Elektroch. 1, 123 (1894).

i voneinander räumlich getrennte, aber leitend miteinander verıdene Stellen zu bringen haben, damit sie ihre Fähigkeit zu ktromotorischer Wirksamkeit auch betätigen.

7. Potentiale der Halogene und des Sauerstoffs; Gasketten.

Als elektromotorisch wirksame chemische Elemente lernten wir bisher nur ie Metalle und den Wasserstoff kennen; diese Fähigkeit ist aber nicht auf sie eschränkt, die Halogene und der Sauerstoff vermögen sie auch zu betätigen.

Betrachten wir zunächst das elektromotorische Verhalten der Halogene. Stellt man z. B. ein galvanisches Element her, indem man einen in Zinkchloridlösung tauchenden Zinkstab einem in Chlorkaliumlösung stehenden Platinblech gegenüberstellt, während ein Chlorstrom durch die Chlorkaliumlösung geleitet wird, so liefert dieses Element mit beträchtlicher EMK so lange Strom, als noch freies Chlor in ihm vorhanden ist. Dieses verschwindet dabei, während an der anderen Elektrode Zink sich löst; es ist also der Vorgang der Bildung von Zinkchlorid hier elektromotorisch wirksam. Das Platin, an welchem das freie Chlor verschwindet, bleibt unverändert; diese „unangreifbare" Elektrode ist erforderlich, um die beim Verschwinden des freien Chlors, bei seinem Übergange in Chlorionen, freiwerdenden Ladungen aufzunehmen und in die äußere Strombahn abzuleiten. Wenn Chlor bei chemischen Vorgängen sich so betätigt, daß Chloride entstehen, so bewirkt es eine Oxydation, indem es selbst reduziert wird. Dieser Vorgang entspricht also dem Übergang von $Cu^{\cdot\cdot}$ in Cu; es muß also der positive Pol eines Elements derjenige sein, an welchem das Chlor verschwindet. Dies ist auch tatsächlich der Fall und folgt auch ohne weiteres aus folgendem: Denken wir uns eine Platinelektrode mit freiem Chlor und irgend einem Elektrolyten in Berührung, und schreiben wir dem Platin ein gewisses Lösungsvermögen für Chlor zu, so wird das in ihm gelöste Chlor sein Bestreben, negativ geladene Cl'-Ionen zu liefern, betätigen und dabei die Lösung negativ laden, während auf dem Platin positive Ladungen entstehen. Es bildet sich an diesem eine elektrische Doppelschicht aus; zwischen solcher „Chlorelektrode" und der umgebenden Lösung entsteht ein Spannungsunterschied, dessen Betrag wiederum von dem elektrolytischen Lösungsdruck des Chlors und dem osmotischen Druck der Chorionen in der Lösung abhängt. Dieser Spannungsunterschied kommt also ganz analog wie das Potential z. B. von Zink zustande:

$$Cl_2 \rightarrow 2\,Cl' + 2\oplus$$

$$Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus$$

Während nun bei den Metallen die elektrische Arbeit, welche beim Übergange eines Metallatoms in ein positives Ion gewonnen wurde, zu $+\varepsilon \cdot n \cdot F$ gesetzt wurde, ist die beim Übergang eines Halogenmoleküls in negative Ionen zu gewinnende Arbeit als $-\varepsilon \cdot n'F$ zu bezeichnen, wenn n' die bei der elektromotorischen Betätigung einer Halogenmolekel entstehende Anzahl von Ladungen bezeichnet. Dort änderte der Wert des Metallpotentials sein Vorzeichen, wenn $P < p$ wurde, hier müßte in diesem Fall das gleiche statthaben, der Wert des Potentials also ein positives Vorzeichen annehmen. Daraus sieht man, daß, während ein Metallpotential mit abnehmendem P bzw. zunehmendem p weniger positiv und höher negativ wird, ein Halogenpotential bei abnehmendem P bzw. zunehmendem p sich nach der positiven Seite verschieben, seinen negativen Betrag vermindern muß.

Ein weiterer wichtiger Unterschied herrscht in folgender Hinsicht. Der elektrolytische Lösungsdruck eines chemischen Elementes ist nicht nur von seiner chemischen Eigenart, sondern auch von seiner Konzentration bestimmt. Metalle sind feste Stoffe, welche gegenüber wässerigen Lösungen keine veränderliche Konzentration aufweisen, bei ihnen kommt also der letztere Einfluß nicht in

Betracht; die freien Halogene dagegen sind in Wasser mehr oder weniger m lich löslich, und ihrer im Wasser herrschenden Konzentration muß auch jenige in einer in die Lösung tauchenden unangreifbaren Metallelektrode pro tional sein. Je konzentrierter die Halogene aber in der Elektrode sind, um intensiver werden sie Ionen zu entsenden streben. Für den elektrolytisch Lösungsdruck werden wir also bei den Halogenen das Produkt $k'c'$ setzen, k' eine nur von der Natur des Halogens abhängige Konstante, c' seine Konz tration in der Elektrodenoberfläche ist. Da diese aber wiederum der Konze tration des freien Halogens in der an die Elektrode grenzenden Lösung pr portional ist, welche $= c$ sei, so wird $k'c' = k''c$. Das Potential einer Haloge elektrode, an welcher die Halogenmolekel X_2 sich im Sinne der Gleichung

$$X_2 \rightarrow 2\,X' + 2\,\ominus$$

elektromotorisch betätigt, ist demnach;

$$-\varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k''c}{(p)^2} = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k''c}{(p)^2} \quad .$$

Der osmotische Druck p des Halogenions muß in der zweiten Potenz stehen, nach dem Massenwirkungsgesetz die Wirkung eines Stoffes bei einem chemisch Vorgange der ν-ten Potenz seiner Konzentration proportional ist, wenn ν M lekeln von ihm in der den Vorgang wiedergebenden chemischen Gleichung v kommen. Setzt man statt des osmotischen Druckes p die diesem proportion Konzentration des Halogenions und bezieht den Proportionalitätsfaktor in d Konstante mit ein, so wird:

$$-\varepsilon = 0{,}0001\,T \log \frac{k\,c_{X_2}}{(c_{X'})^2} \quad .$$

Die Bedeutung von k ist dann die, daß, wenn c_{X_2} und $c_{X'}$ je $= 1$ werd k gegeben ist durch

$$-\varepsilon_0 = 0{,}0001\,T \log k \quad .$$

Man kann also auch setzen:

$$-\varepsilon = -\,\varepsilon_0 + 0{,}0001\,T \log \frac{c_{X_2}}{(c_{X'})^2} \quad .$$

Zur Bestimmung eines Halogenpotentials muß also außer der Temperatur u der Konzentration der Halogenionen auch die Konzentration des freien Haloge an der Elektrode bekannt sein; handelt es sich um ein gasförmiges Element w Chlor, so ist diese wesentlich durch den Druck dieses Gases über der Lösu bestimmt. Gewöhnlich untersucht man mit Halogen gesättigte Lösungen.

Die Bestimmung von ε_0 ist keine einfache. Denn Chlor gibt in Wass stets das Gleichgewicht[1]): $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HOCl + H^{\cdot} + Cl'$; nur wenn von vo herein genügend $H^{\cdot}$ und Cl' da sind, also in stärker salzsaurer Lösung darf m das gesamte titrierbare Chlor als freies elementares Chlor ansprechen. Bei Br und Jod tritt diese Wirkung des Wassers nur in verschwindendem Maße e dagegen spielen hier Vorgänge zwischen dem freien Halogen und seinen Ion eine große Rolle, welche zu den Gleichgewichten

$$Br_2 + Br' \rightleftarrows Br_3' \;; \qquad Br_3' + Br_2 \rightleftarrows Br_5' \;; \qquad J_2 + J' \rightleftarrows J_3'$$

führen. Bei der quantitativen Bruttobestimmung der freien Halogene mit Hi der gewöhnlichen analytischen Methoden (Titrieren usw.) findet man nun st auch diejenigen Anteile derselben, welche in die Komplexe X_n' übergegang sind. Die in jenen Gleichgewichten wirklich im freien Zustande vorhanden Halogenmengen kann man nur auf Grund eingehender Untersuchungen dies Gleichgewichte[1]) berechnen; das gleiche gilt für die in den Lösungen vo

[1]) A. A. JAKOWKIN, Zeitschr. phys. Ch. 29, 613 (1899).

lenen Konzentrationen der Halogenionen X'. Aber nur diese und die frei andenen Halogene bestimmen bei Gebrauch obiger Formel das Potential. muß daher das genaue Studium dieser Gleichgewichte der Berechnung der Werte aus den gemessenen Halogenpotentialen voraufgehen. Auf solche Weise folgende Werte erhalten:

Gemessene Elektrode	ε_k gefunden in Volt	ε_{0k} in Volt
Bei 25° unter Atmosphärendruck mit Chlor gesättigte n-HCl	− 1,366 [1]	− 1,390
Bei 25° unter Atmosphärendruck mit Brom gesättigte n-KBr-Lösung	− 1,121 [2]	− 1,098 [2]
Bei 25° mit Jod gesättigte n-KJ-Lösung	− 0,560 [3]	− 0,663 [4]

Die Werte von ε_0 sind für Brom und Jod nur mit Hilfe einer Anzahl von vereinfachenden Annahmen bezüglich der oben angeführten Gleichgewichte zu berechnen; völlig sicher sind also nur die unmittelbar gemessenen Potentiale ε_k. Immerhin aber erlauben die ε_0-Werte eine annähernde Vergleichung der Halogene hinsichtlich ihrer elektromotorischen Wirksamkeit.

Wie ein elektropositives Metall ein weniger positives aus seiner Salzlösung ausfällen und mit ihm ein galvanisches Element vom Daniell-Typus bilden kann, so kann ein elektronegatives Halogen ein weniger negatives aus seiner Salzlösung abscheiden, z. B. Chlor das Jod, und eine Chlor- und eine Jodelektrode können ein galvanisches Element bilden, in welchem die Lösungselektrode der positive Pol ist, während am negativen freies Halogen abgeschieden wird.

Wie die oxydierenden Halogene kann man auch das wichtigste Oxydationsmittel, den Sauerstoff, sich elektromotorisch betätigen lassen. Dabei ist es zweckmäßig, daß als unangreifbare Elektrode nicht glattes Platin wie bei den Halogenen, sondern eine platinierte Elektrode angewandt wird, da das Platinschwarz den Sauerstoff sehr viel leichter aufnimmt als glattes Platin und so zur elektromotorischen Wirksamkeit befähigt. Bringt man ein platiniertes Platinblech, dessen oberer Teil von Sauerstoff, und dessen unterer Teil von einem Elektrolyten, z. B. verdünnter Schwefelsäure, umspült wird, eine Sauerstoffelektrode, einer Wasserstoffelektrode gegenüber, so erhält man ein galvanisches Element, in welchem während der Stromlieferung am negativen Pol 2 vol H_2 und zugleich am positiven Pol 1 vol O_2 verschwinden, und Wasser gebildet wird, in welchem demnach die Verbrennung des Wasserstoffes elektromotorisch wirksam ist. Diese wichtige Erscheinung wurde schon 1839 von Grove gefunden; ein galvanisches Element der beschriebenen Art wird als eine Gaskette bezeichnet.

Als Ionen des Wassers lernten wir bisher $H^{\cdot}$ und OH' kennen; die letzteren aber können noch weiter dissoziieren; vollständig kann das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers durch folgende Gleichungen beschrieben werden:

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH' \qquad \text{analog} \qquad H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4'$$
$$OH' \rightleftarrows H^{\cdot} + O'' \qquad\qquad HSO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_4''$$

Es werden also als Anionen im Wasser außer OH' auch O'' existieren. Da man aber für die stufenweise Dissoziation mehrbasischer Säuren das Gesetz gefunden hat, daß das zweite Wasserstoffion viel schwerer abdissoziiert als das erste, so

[1] E. C. Sullivan, Zeitschr. phys. Ch. 28, 538 (1899); E. Müller, ebenda, 40, 158 (1902).
[2] F. Boericke, Zeitschr. Elektrotech. 11, 57 (1905).
[3] F. Crotogino, Zeitschr. anorg. Ch. 24, 225 (1900).
[4] F. Haber, Zeitschr. Elektroch. 7, 1048 (1901).

folgt, daß nur ein sehr kleiner Teil der OH' des Wassers in O'' weiter dissoziiert sein kann; welcher Bruchteil es ist, ist noch unbekannt. Die elektromotorische Betätigung des Sauerstoffes kann man nun folgendermaßen sich vorstellen: Der Vorgang

$$O_2 \rightarrow 2\,O'' + 4\oplus$$

liefert O'', welche alsbald mit Wassermolekeln nach

$$2\,O'' + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,OH'$$

ins Gleichgewicht treten.

In ganz ähnlicher Weise, wie es eben für Halogenpotentiale angegeben wurde, findet man das Sauerstoffpotential

$$-\varepsilon' = \frac{0{,}0002\,T}{4} \log \frac{k' c_{O_2}}{(c_{O''})^2} \quad .$$

Da nun aber nach dem Massenwirkungsgesetz $(c_{O''})^2 = K'(c_{OH'})^4$ ist, folgt, wenn man die Konstanten zu dem Wert k_O zusammenzieht:

$$-\varepsilon' = \frac{0{,}0002\,T}{4} \log \frac{k_O c_{O_2}}{(c_{OH'})^4} \quad .$$

Analog erhält man für das Potential einer Wasserstoffelektrode, also dasjenige des Vorganges $H_2 \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\ominus$ den Ausdruck

$$\varepsilon'' = + \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k_H c_{H_2}}{(c_{H^{\cdot}})^2} \quad .$$

Die Werte c_{O_2} und c_{H_2} sind abhängig vom Gasdruck, unter welchem Sauerstoff und Wasserstoff über der Elektrode stehen[1]).

Die EMK der Wasserstoffsauerstoffkette ist dann: $\varepsilon = +\varepsilon'' - (-\varepsilon') = \varepsilon' + \varepsilon''$.

$$\varepsilon = + \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k_H c_{H_2}}{(c_{H^{\cdot}})^2} + \frac{0{,}0002\,T}{4} \log \frac{k_O c_{O_2}}{(c_{OH'})^4}$$

$$= \frac{0{,}0002\,T}{2} \left[\log k_H c_{H_2} (k_O c_{O_2})^{1/2} - 2 \log c_{H^{\cdot}} c_{OH'}\right] \quad .$$

Tauchen beide Elektroden in denselben Elektrolyten, so ist hier $c_{H^{\cdot}} c_{OH'} = K$; dann folgt:

$$\varepsilon = 0{,}0001\,T \log \frac{k_H \cdot k_O^{1/2} \cdot c_{H_2} \cdot (c_{O_2})^{1/2}}{K^2} \quad .$$

d. h. die EMK der Wasserstoffsauerstoffkette ist, wenn beide Gase unter konstantem Druck, etwa Atmosphärendruck, stehen und in den gleichen Elektrolyten tauchen, konstant und unabhängig von der Natur der Elektrolyten. Diese Forderung der Theorie ist auch bestens durch die Erfahrung bestätigt worden, indem die EMK der genannten Gaskette bei Atmosphärendruck in saurer und alkalischer Lösung von gleichem Betrage gefunden wurde. Die Feststellung von dessen genauem Werte hat mancherlei Schwierigkeiten bereitet, da die Sauerstoffelektrode sich nur langsam auf ihr Gleichgewichtspotential einstellt. An platiniertem Platin erreicht die EMK der Gaskette nach einigen Tagen 1,08 Volt, kann aber dann im Verlauf sehr langer Zeit noch bis gegen 1,14 Volt steigen[2]). Doch scheint es sich hierbei um eine Nebenwirkung des Platinmohrs zu handeln. Denn mit Iridiummohr überzogene Elektroden zeigen solchen nachträglichen Anstieg des Sauerstoffpotentials nicht und erreichen für die EMK der Gaskette nach wenigen Tagen den Wert 1,06 Volt, welchen sie von da ab lange unverändert beibehalten, und welcher daher zur Zeit als der wahrscheinlichste Wert der EMK der Wasserstoffsauerstoffkette gelten muß[3]).

---

[1]) Vgl. Th. Wulf, Zeitschr. physik. Ch. 48, 87 (1904).

[2]) E. Bose, Zeitschr. Elektroch. 7, 672 (1901) u. Zeitschr. phys. Ch. 34, 701 (1900) u. 38, 1 (1901); vgl. auch H. Kochan, Zeitschr. Elektroch. 9, 33, 61, 79 (1903).

[3]) J. B. Westhaver, Zeitschr. phys. Ch. 51, 83—85 (1905).

nn ergibt sich das Potential des Sauerstoffes stets um 1,06 Volt negativer des Wasserstoffes gegen den gleichen Elektrolyten, also

für $O_2 / 2n\text{-}H_2SO_4$ ist $\varepsilon_h = -1{,}06$ Volt

für $O_2 / 1n\text{-}KOH$ ist $\varepsilon_h = -0{,}25$ Volt.

rhältnismäßig kleine Änderungen von c_{H_2} und c_{O_2} verändern die EMK sserstoffsauerstoffkette nur unerheblich. Ersetzt man den Wasserstoff z. B. Leuchtgas, in welchem etwa 50% H_2 vorhanden sind, der Partialdruck isserstoffes also 0,5[at] beträgt, und den reinen Sauerstoff durch Luft, in sein Partialdruck = 0,21[at] ist, so bedeutet dies für die EMK der Gas- och keine erhebliche Verminderung. In diesem Gaselement vollzieht sich wöhnlicher Temperatur derselbe Verbrennungsprozeß, welcher mit dem stoff bei hoher Temperatur z. B. in der Flamme eines Bunsenbrenners sich t. Dort aber liefert er soviel elektrische Energie, als der freien Energie des s $2H_2 \mid O_2$ bei gewöhnlicher Temperatur entspricht. Würden wir aber die Verbrennung bei hoher Temperatur etwa unter einem Dampfkessel vor- ı, und die von dem dabei erzeugten Dampf getriebene Dampfmaschine zur ıung elektrischer Energie mittels der Dynamomaschine benutzen, so würden ır einen kleinen Bruchteil (12—14%) der freien Energie des Systems $)_2$ als elektrische, also nutzbare Energie gewinnen, während der größte Teil der ıchten Energie zur Erhitzung und Verdampfung von Wasser verwendet werden ılso in Gestalt von Wärme verloren ginge. In dieser wenig ökonomischen wird zur Zeit allgemein die freie Energie unserer Brennstoffe ausgenutzt. e daher von höchster technischer Bedeutung, gelänge es, der Wasserstoff- offkette eine praktisch brauchbare Gestalt im größten Maßstabe zu geben. ıteressante Versuche nach dieser Richtung sind im Jahre 1889 von L. Mond . Langer [1]) ausgeführt worden, doch haben sie zu keinem technisch ver- ıren Erfolge geführt, weil die Anwendung von Platinschwarz bisher nicht zu en ist, und dieses stets im Laufe der Benutzung seine die Betätigung des offes beschleunigende Wirksamkeit vermindert. Ebensowenig haben bisher he, die kalte Verbrennung des Kohlenstoffes oder Kohlenoxydes [2]) zu Kohlen- in einem „Brennstoffelement" auch nur im kleinen überhaupt zu erzielen, sitives Ergebnis gehabt.

n Anschluß an die Besprechung des Potentials des Sauerstoffes sei hervor- n, daß Ozon, welches unter dem Einfluß dunkler Entladung im Sauerstoff etwa 10 Volumenprozent angereichert werden kann, dessen Potential er- ı negativer macht, so daß derartig ozonisierter Sauerstoff in Säure von rmaler $H^{\cdot}$-Konzentration $\varepsilon_h = -1{,}69$ Volt zeigt [3]).

8. Potentiale von Oxydations- und Reduktionsmitteln.

Viele chemischen Verbindungen wirken als Oxydationsmittel bzw. als Reduk- ıittel. Die oxydierende bzw. die reduzierende Tätigkeit solcher Verbindungen t auf ihrer Neigung, an Körper, die zur Sauerstoff- bzw. Wasserstoff- hme befähigt sind, diese Stoffe abzugeben.

Unangreifbare Elektroden, welche mit Reduktionsmitteln in Berührung sind, er- n von diesen eine Wasserstoffbeladung. W. Nernst und A. Lessing [4]) konnten dadurch experimentell beweisen, daß ein mit nur einer Seite von einer redu- nden Lösung berührtes Palladiumblech nach einiger Zeit auch auf der anderen

---

[1] Vgl. Zeitschr. Elektroch. 4, 131 (1897).

[2] Vgl. W. Borchers, Zeitschr. Elektroch. 4, 42 (1897).

[3] L. Gräfenberg, Zeitschr. Elektroch. 8, 297 (1902); R. Luther und J. K. Inglis, Zeitschr. Ch. 43, 203 (1903).

[4] Chem. Centralblatt 1902, 2, 241.

Seite eine dorthin diffundierte Wasserstoffbeladuug erkennen ließ. Ebenso erteilt Oxydationsmittel einem Platinblech eine Sauerstoffbeladung; ein solches nimmt z. B. in Kobaltisulfatlösung ein stark negatives Potential an, welches aber erst im Verlaufe längerer Zeit auf seinen Höchstwert ansteigt; nach dem Ausglühen braucht das Platin in der gleichen Lösung dieselbe Zeit wie vorher, um das Höchstpotential zu erreichen, welches also offenbar auf einer mit der Zeit zunehmenden Sauerstoffbeladung beruht.

Wie nun elementarer Wasserstoff und Sauerstoff einer unangreifbaren Elektrode bestimmte Potentiale erteilen, so müssen es auch die solcher Elektrode durch Reduktions- und Oxydationsmittel aufgezwungenen Gasbeladungen tun. Die für solche Potentiale in Frage kommenden Drucke des freien Wasserstoffes und Sauerstoffes sind bedingt durch die Natur und Konzentration der betreffenden Reduktions- und Oxydationsmittel. Der positive Strom tritt aus einer durch Kombination eines geeigneten Oxydations- mit einem Reduktionsmittel hergestellten chemischen Kette stets an der Seite des Oxydationsmittels aus, wo der Reduktionsvorgang stattfindet; ihre EMK ist gegeben durch die Differenz der Potentiale des Reduktions- und des Oxydationsmittels.

Dabei ist zu beachten, daß reduzierende und oxydierende Wirkungen immer nur als relativ zu denken sind, ganz ähnlich wie bei den Metallen etwa Kadmium aus seiner Lösung vom Zink gefällt wird und seinerseits Kupfer fällt. Wir werden also für die Reduktions- und die Oxydationsmittel eine kontinuierliche Potentialreihe haben, ganz wie sie in der Spannungsreihe für die Metalle vorliegt. Natürlich darf man hierbei nicht an ein Nebeneinander oder gar einen Gegensatz beider Reihen denken, vielmehr wären beide eigentlich zu einer großen Reihe zu vereinigen. Kann man doch auch durch gelöste Reduktionsmittel Metalle fällen: Quecksilber durch Zinnchlorür, Gold durch schweflige Säure oder Eisenvitriol, und natürlich kann man auch solche Vorgänge elektromotorisch wirksam machen.

Über den Betrag des Potentials eines Reduktions- oder eines Oxydationsmittels geben die folgenden Überlegungen Auskunft: Nehmen wir als Reduktionsmittel die Lösung eines Ferrosalzes an, so wird dieselbe einer eintauchenden Platinelektrode einen gewissen Wasserstoffdruck erteilen. Dieser wird durch folgenden Vorgang geliefert: $2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2$. Daß ein solcher Vorgang möglich ist, lehrt die Tatsache, daß die analogen Chromoionen aus Säuren gasförmigen Wasserstoff entwickeln: $Cr^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot} + H_2$. Bringt man ferner eine mit Wasserstoff beladene platinierte Platinelektrode in eine Ferrisalzlösung, so wirkt der Wasserstoff reduzierend auf diese ein[1]) und geht in Wasserstoffion über. Es ist also auch der Vorgang $H_2 + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,Fe^{\cdot\cdot}$ möglich, und an der gedachten Elektrode wird der Höchstwert des Wasserstoffdruckes durch den dem Gleichgewicht $2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2$ entsprechenden bezeichnet. Die Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode wird im Gleichgewicht gegeben sein durch:

$$c_{H_2} = k_1 \cdot \frac{(c_{Fe^{\cdot\cdot}})^2 \cdot (c_{H^{\cdot}})^2}{(c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}})^2} \,.$$

Der Wasserstoffdruck ist also nicht allein durch die Konzentration des Reduktionsmittels, sondern auch durch die des daraus entstehenden Oxydationsproduktes bestimmt. Es liegt hier ganz wie bei einem Metallpotential, welches auch nur dann eindeutig bestimmt ist, wenn die Metallionkonzentration in der das Metall umgebenden Lösung bekannt ist. In jedem Falle ist zu berücksichtigen, daß einerseits ein Metall verschiedenartige Ionen, andererseits ein Reduktionsmittel verschiedene Oxydationsprodukte liefern kann: Cu kann $Cu^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$, Fe kann $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $V^{\cdot\cdot}$ kann $V^{\cdot\cdot\cdot}$ und $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ geben. Jedem solchen Übergang entspricht eine besondere Änderung der freien Energie, welche durch die

[1]) C. Fredenhagen, Zeitschr. anorg. Ch. 29, 396 (1902).

d die Konzentration der dabei verschwindenden und entstehenden Stoffe ist. Man kann also weder von einem Potential des Kupfers oder ler dem eines Salzes des $V^{\cdot\cdot}$ schlechthin sprechen, sondern muß stets nischen Vorgang dabei hervorheben; ein Elektrodenpotential entspricht em bestimmten Stoffe, sondern einem bestimmten Vorgange[1]).

durch das Reduktionsmittel auf der Elektrode erzeugte Wasserstoff wird ganz wie sonst freier Wasserstoff elektromotorisch nach $H_2 \rightarrow 2H^{\cdot} + 2\ominus$ ı. Setzt man den oben gefundenen Ausdruck für c_{H_2} in die im vorigen t gegebene Formel des Wasserstoffpotentials ein, so wird, wenn man $= k'$ setzt,

$$\begin{cases} +\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k_H \cdot c_{H_2}}{(c_{H^{\cdot}})^2} = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k'(c_{Fe^{\cdot\cdot}}) \cdot (c_{H^{\cdot}})^2}{(c_{H^{\cdot}})^2 (c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}})^2} \\ = 0{,}0002\,T \log \frac{k' c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}} \quad . \end{cases}$$

ıerbei erscheint die Ferro-Ferrisalzlösung als Reduktionsmittel. Sie kann ıch, wie ihr Verhalten gegen im Platin absorbierten Wasserstoff zeigt, als ionsmittel betrachtet werden. Man gelangt dazu, indem man dem Ferri-e Neigung zuschreibt, der Gleichung $2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2OH' \rightarrow 2Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O$ echend zu reagieren. Diese Möglichkeit ist gegeben durch die Tatsache, ie analogen Kobalti-Ionen aus Wasser freien Sauerstoff entwickeln. Da nun in Platinschwarz absorbierter Sauerstoff sehr leicht Ferrosalz zu Ferrisalz rt[2]), führt auch dieser Vorgang zu einem Gleichgewicht: $2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2OH'$ $\rightleftarrows$ $Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O$. Dieses und das Gleichgewicht $2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2 \rightleftarrows 2Fe^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot}$ n für die gleiche Ferro-Ferrisalzlösung zu gleicher Zeit an und in der rode bestehen können. Das ist aber nur dadurch möglich, daß in der g auch die OH' mit den $H^{\cdot}$, und in der Elektrode der Sauerstoff mit dem erstoff im Gleichgewicht stehen. Der ersteren Forderung wird durch das ziationsgleichgewicht des Wassers entsprochen; der zweiten zufolge wird in Elektrode auch das Gleichgewicht $H_2 + O \rightleftarrows H_2O$ anzunehmen sein. Daraus , daß in einer Elektrode, welche mit einer Lösung von der Art der Ferro-salzlösung im Gleichgewicht ist, sowohl ein gewisser Wasserstoff-, wie ein sser Sauerstoffgehalt anzunehmen ist[3]), von denen stets das Anwachsen einen das Abnehmen des anderen im Sinne der durch das Massenwirkungs-z gegebenen Beziehung $c_{H_2} \cdot c_O = k_2$ bedingen muß. Legt man für die Betrach-des Gleichgewichts des Sauerstoffs mit einer Ferro-Ferrilösung die Gleichung $\cdot\cdot + 4OH' \rightleftarrows 4Fe^{\cdot\cdot} + O_2 + 2H_2O$ zugrunde, so ergibt das Massenwirkungsgesetz

$$c_{O_2} = \frac{k_3 \cdot (c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}})^4 \cdot (c_{OH'})^4}{(c_{Fe^{\cdot\cdot}})^4} \quad .$$

man dies in die oben entwickelte Formel des Sauerstoffpotentials ein, so t man, wenn man $k_O \cdot k_3 = (k'')^4$ setzt:

$$-\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{4} \log \frac{k_O \cdot c_{O_2}}{(c_{OH'})^4} = \frac{0{,}0002\,T}{4} \log \frac{(k'')^4 \cdot (c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}})^4 \cdot (c_{OH'})^4}{(c_{Fe^{\cdot\cdot}})^4 \cdot (c_{OH'})^4}$$

$$= 0{,}0002\,T \log \frac{k'' c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}} \quad .$$

[1]) VAN'T HOFF, OSTWALDS Klassiker No. 110 S. 76 u. 103 (1885); vgl. auch G. BREDIG und STIFFEL, Zeitschr. Elektroch. 4, 544 (1898); R. PETERS, ebenda 4, 534 (1898); R. LUTHER, chr. phys. Ch. 34, 488 (1900); 36, 385 (1901), sowie F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 7, 1043 (1901).

[2]) C. FREDENHAGEN a. a. O.

[3]) Vgl. G. BODLÄNDER: Über langsame Verbrennung. AHRENS' Sammlung chemischer und nisch-technischer Vorträge, Bd. III, S. 411 u. ff.

Für dieselbe Ferro-Ferrilösung muß das nach Formel (δ) sich ergebende Pot dem der Formel (β) gleich sein, d. h. $k = \frac{1}{k'}$. Die beiden Formeln ι scheiden sich nur darin, daß die erstere das Potential einer Ferro-Ferril darstellt, wenn man sie als Reduktionsmittel betrachtet, die letztere das gl Potential zum Ausdruck bringt, wenn man die Lösung als Oxydationsmitte sieht. Wir werden uns bald des einen, bald des anderen Ausdruckes bedi

Man sieht, das Potential einer Ferrosalzlösung ist nur bedingt durch Verhältnis der Konzentrationen der $Fe^{\cdot\cdot}$ und der $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und die Konstant und erscheint als unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration der Lö das trifft natürlich in Wirklichkeit nur dann zu, wenn anwesende freie Säure auf das Verhältnis der Konzentrationen der $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ verändernd ein Die Bedeutung der Konstanten erhellt wieder, wenn $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$ und $c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ je $= 1$ auch nur $c_{Fe^{\cdot\cdot}} = c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ wird; denn dann ist

$$\varepsilon_0 = 0{,}0002\,T \log k \quad .$$

Man kann also auch wieder schreiben

$$(\varepsilon) \qquad \varepsilon = \varepsilon_0 + 0{,}0002\,T \log \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}} \quad .$$

Diese Formeln würde man auch erhalten, wenn man den Vorgang elektromotorischen Betätigung des Ferroions durch die Gleichung

$$Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus$$

analog

$$Ag \rightarrow Ag^{\cdot} + \ominus$$

ausdrückte, und dem Ferroion eine dem elektrolytischen Lösungsdruck eines talles analoge Tendenz zur Aufnahme einer positiven Ladung zuschriebe, w außer von seiner chemischen Natur bei gegebener Temperatur auch von s Konzentration abhinge. Ein sehr wichtiger Unterschied beider hier in Ana gesetzten Vorgänge ist aber der, daß beim Übergange von Ag in $Ag^{\cdot}$ ein pos Elektron aus der Elektrode in die Lösung in Verbindung mit einem materi Teilchen gelangt, beim Übergange aber von $Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ohne einen materi Träger aus der Elektrode auf das Ferroion übergehen müßte. Faßt man wie es oben geschah, des Faradaysche Gesetz in dem Sinne auf, daß ihm zu niemals Ladungen aus der Lösung auf Elektroden oder umgekehrt überg ohne daß gleichzeitig Übergänge materieller Teilchen erfolgen, so dürfte die nahme eines Vorganges wie $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus$ mit dieser Auffassung nicht ve bar sein. Immerhin aber sind rein formal solche Reduktionen (und dationen), deren Wirkung in der Ladungsänderung von Ionen, als der gegenseitigen Umwandlung isomerer Ionen liegt, so zu behar als verliefen sie nach jenem vereinfachten Schema, und wir wollen uns dess im folgenden auch bedienen, aber eingedenk des gemachten Vorbehalts.

Der Ausdruck

$$+\varepsilon = 0{,}0002\,T \log k \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$$

entspricht dann der Oxydation des Reduktionsmittels $Fe^{\cdot\cdot}$ nach

$$Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus \quad ;$$

der Ausdruck:

$$-\varepsilon = 0{,}0002\,T \log k' \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}$$

entspricht der Reduktion des Oxydationsmittels $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ nach

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + \oplus \quad .$$

ür irgend einen analogen Vorgang

$$R^{n\oplus} \rightarrow R^{(n+1)\oplus} + \ominus$$

natürlich entsprechende Formeln, also etwa

$$+\varepsilon = 0{,}0002\, T \log \frac{k''' c_{R^{n\oplus}}}{c_{R^{(n+1)\oplus}}} ,$$

ıd einem Vorgange

$$R^{n\oplus} \rightarrow R^{(n+2)\oplus} + 2\ominus ,$$

B.

$$Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\ominus ,$$

otential

$$+\varepsilon = \frac{0{,}0002\, T}{2} \log \frac{k'''' c_{R^{n\oplus}}}{c_{R^{(n+2)\oplus}}}$$

äche. Diese Formeln sind, zuerst von R. PETERS[1]) und später von anderen, in ren Fällen in bester Übereinstimmung mit den Tatsachen gefunden worden. n 0,1-*n*-salzsaurer Lösung ist von PETERS z. B. bei 17° beobachtet:

Zahl Mol in 1 Liter	ε_k gef.	ε_k ber.
0,01 Mol $FeCl_3$, 0,09 Mol $FeCl_2$	— 0,65 Volt	— 0,655 Volt
0,05 „ „ , 0,05 „ „	— 0,71 „	
0,09 „ „ , 0,01 „ „	— 0,76 „	— 0,755 Volt.

ìetzt man in der zu zweit angeführten Lösung $c_{Fe^{\cdot\cdot}} = c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$, was wohl anıd zutreffen wird, so folgt $\varepsilon_o =$ — 0,71 Volt, und man kann unter der ıme, daß auch in den anderen Lösungen das Verhältnis der Ionenkonzenıen gleich dem der gelösten Molekeln ist, ε_k für sie berechnen, wie es geschehen ist. Je mehr das Reduktionsmittel überwiegt, um so positiver, ehr das Oxydationsmittel hervortritt, um so negativer erscheint das Potential. ürden aber, wie man sich leicht überzeugt, in einer Ferro-Ferrilösung die gsten Spuren des letzteren stets genügen, das Potential auch einer konierten Ferrosalzlösung negativer als das Zinkpotential gegen stärkste Zinkıg zu halten, und auch ein starker Gehalt an Ferrisalz wird das Potential : Lösung nicht negativer machen als das Potential des Goldes gegen hochünnte Goldchloridlösung, welches negativer als —1,0 Volt ist: es wird also . stets praktisch quantitativ Ferri- zu Ferrosalz reduzieren, und jede Ferrosalzng wird Gold niederschlagen.

Einige weiteren, dieses Gebiet betreffenden Messungsergebnisse sind für die entiale:

$$FeCy_6''' \rightarrow FeCy_6'''' + \oplus$$
$$Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Ce^{\cdot\cdot\cdot} + \oplus$$
$$Co^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Co^{\cdot\cdot} + \oplus$$

ı folgenden angegeben:

Die Lösung enthält in 1 Liter:	ε_k	
0,022 Mol K_3FeCy_6 und 0,0003 Mol K_4FeCy_6	— 0,551 Volt.[2])	
0,011 „ „ „ 0,010 „ „	— 0,438 „	
0,006 „ „ „ 0,014 „ „	— 0,410 „	
1,0 Mol H_2SO_4, 0,1 Mol $Ce(SO_4)_2$ und 0,05 Mol $Ce_2(SO_4)_3$	— 1,45 Volt.[3])	
0,15 „ CeO_2, 0,05 Mol Ce_2O_3 in konz. K_2CO_3	— 0,063 „	
1,0 „ H_2SO_4 0,05 „ $Co_2(SO_4)_3$, 0,1 Mol $CoSO_4$	— 1,76 „	(0°)[4])

[1] Zeitschr. phys. Ch. 26, 193 (1898).

[2] K. SCHAUM, Zeitschr. Elektroch. 5, 316 (1899) und K. SCHAUM und R. VON DER LINDE, Zeitschr. Elektroch. 9, 406 (1903).

[3] Eigene Messungen des Verf. sowie von E. BAUR und A. GLÄSSNER, Zeitschr. Elektroch. 9, 534 (1903).

[4] E. OBERER, Dissert., Zürich 1903.

Man sieht, welche starken Oxydationspotentiale einige hochwertigen Ionen geben können. Cerisulfat- und Kobaltisulfatlösungen zersetzen sich sogar von selbst, erstere unter sehr langsamer, letztere unter ziemlich rascher Sauerstoffentwicklung; beide scheiden, wie es nach den Potentialen zu erwarten ist, aus normaler Salzsäure freies Chlor ab. Bei obigen Werten fällt auf, daß in alkalischer Lösung eine Ceri-Cerolösung kaum mehr ein Oxydationsmittel ist, sondern daß sie hier nach der Potentiallage als starkes Reduktionsmittel erscheint. In der Tat nehmen alkalische Cerolösungen lebhaft Luftsauerstoff auf und wirken stark reduzierend. Ähnliches kommt auch sonst vor; so ist $Sn^{\cdot\cdot}$ in alkalischer Lösung weit stärker reduzierend als in saurer und fällt dort sogar Kadmium aus. Der Grund hierfür kann nur darin liegen, daß der Bruch $\frac{c_{R^{n}\ominus}}{c_{R^{(n+x)}\oplus}}$ in alkalischer Lösung auch bei gleicher Konzentration beider Salze sehr groß ist. Das ist der Fall, weil im Zustande der höheren Wertigkeit die Metalle stärker säurebildend und die dabei entstehenden Anionen besonders stark komplex sind: Na_2SnO_3 enthält außerordentlich viel weniger $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, als bei gleichem Gehalt an gelöstem Zinn in $NaHSnO_2$-Lösungen $Sn^{\cdot\cdot}$ vorhanden sind.

In enger Beziehung zu den eben besprochenen Potentialen stehen diejenigen der Superoxydelektroden. Superoxyde wie PbO_2, MnO_2, Ni_2O_3 leiten den Strom mehr oder weniger gut metallisch, lassen sich auf metallischer Grundlage festhaftend mechanisch befestigen oder besser elektrolytisch niederschlagen und zeigen dann gegenüber gegebenen Elektrolyten Potentiale von ähnlicher Konstanz wie Metalle. Betrachten wir das Zustandekommen derartiger Potentiale im Falle einer mit Mangansuperoxyd überzogenen Elektrode, welche etwa in verdünnte Schwefelsäure tauche. Es wird die Lösung um die Elektrode sich mit MnO_2 bzw. $Mn(OH)_4$ sättigen, wozu nur sehr wenig MnO_2 in sie überzugehen braucht. Dieses wird mit der Schwefelsäure das Sulfat von $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ bilden. Allein die Existenz von MnO_2 neben verdünnter Schwefelsäure zeigt schon, daß Salze so hochwertiger Metalle stark dazu neigen, wieder durch Wasser zu zerfallen, es wird das Gleichgewicht: $Mn(OH)_4 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows Mn(SO_4)_2 + 4H_2O$ eintreten; daraus folgt, da $c_{Mn(OH)_4}$ wegen der Gegenwart von festem MnO_2 konstant zu setzen ist: $\frac{(c_{H_2SO_4})^2}{c_{Mn(SO_4)_2}} = \text{konst.}$, bzw. $\frac{(c_{H^\cdot})^4}{c_{Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}} = \text{konst.}$

Die $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ erteilen nun in der oben beschriebenen Weise der Elektrode einen Sauerstoffdruck; dieser steigt, bis das Gleichgewicht

$$2Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4OH' \rightleftarrows 2Mn^{\cdot\cdot} + O_2 + 2H_2O$$

an der Elektrode erreicht ist, da ja Manganosalz auch von freiem Sauerstoff wieder oxydiert wird.

Da hiernach $c_{O_2} = K\frac{(c_{Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}})^2(c_{OH'})^4}{(c_{Mn^{\cdot\cdot}})^2}$ ist, so ergibt sich für das Potential einer solchen Sauerstoffelektrode

$$(\vartheta) \qquad -\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{4}\log\frac{k_1(c_{Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}})^2(c_{OH'})^4}{(c_{OH'})^4\,(c_{Mn^{\cdot\cdot}})^2} = \frac{0{,}0002\,T}{2}\log\frac{k_1 c_{Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Mn^{\cdot\cdot}}} \;.$$

Diese Formel ist ganz analog der oben entwickelten Formel (δ) und zeigt wieder, daß das Potential auch solcher Elektroden formal als von dem Übergang $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + 2\oplus$ bedingt angesehen werden darf. Diese Formel unterscheidet sich aber von der früheren dadurch, daß, wie oben abgeleitet, hier $c_{Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} = \frac{(c_{H^\cdot})^4}{\text{konst.}}$ ist, also auch

$$(\iota) \qquad -\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{2}\log\frac{k_2(c_{H^\cdot})^4}{c_{Mn^{\cdot\cdot}}} \;,$$

wenn die Konzentration des höherwertigen Ions nicht mehr beliebig ver-ich ist sondern nur noch insofern als es die $H^{\cdot}$-Konzentration erlaubt, wie bei Superoxydelektroden, wird das Potential wie das einer einfachen Sauer-ektrode mit zunehmendem Säuregehalt negativer, und ist in alkalischer g positiver. Im letzteren Falle kann noch eine Vereinfachung eintreten, zt auch das niedere Oxyd, welches aus dem Superoxyd entstanden ist, meist r löslich ist, also auch die Ionen von geringerer Wertigkeit eine konstante entration annehmen. Bei der elektromotorischen Betätigung z. B. von lsesquioxyd entsteht Nickelhydroxyd; sei das Löslichkeitsprodukt des ersteren $\times (c_{OH'})^3 = K'$, das des letzteren $c_{Ni^{\cdot\cdot}} \times (c_{OH'})^2 = K''$, so wird, für den ung $Ni^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Ni^{\cdot\cdot} + \oplus$ nach Formel (ϑ)

$$- \varepsilon = 0{,}0002\, T \log \frac{k_3}{c_{OH'}} \quad ,$$

alle Konstanten in k_3 zusammengezogen werden.

In jedem besonderen Falle sind natürlich für $c_{H^{\cdot}}$ bzw. $c_{OH'}$ die richtigen nenten nach obigen Beispielen zu ermitteln.

Folgende Messungen belegen die entwickelte Gesetzmäßigkeit:

Elektrode	Elektrolyt	ε_h in Volt
PbO_2 [1]	1,0-n-H_2SO_4 mit $PbSO_4$ gesättigt	— 1,595
	0,5-n-H_2SO_4,	— 1,58
MnO_2 [2]	0,5-n-H_2SO_4, 0,05-n-$MnSO_4$	— 1,46
	0,1-n-KOH	— 0,42
Ni_2O_3 [3]	1,9-n-KOH	— 0,52
	1,0-n-KOH	— 0,545
	0,4-n-KOH	— 0,576

Von den bisher erörterten Reduktions- oder Oxydationsmitteln, bei deren tigung lediglich Änderungen von Ionenladungen in Frage kamen, unter-iden sich in mancher Hinsicht solche Reduktions- und Oxydations-tel, welche bei ihrer Betätigung ihren Wasserstoff- oder Sauer-fgehalt ändern.

Hierbei sind die chemischen Vorgänge, welche den Wasserstoffdruck bzw. Sauerstoffdruck in der Elektrode erzeugen, oft recht verwickelter Art; z. B.:

$$4\, CrO_4'' + 20\, H^{\cdot} \rightarrow 4\, Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 10\, H_2O + 3\, O_2$$

r:

$$4\, MnO_4' + 4\, H^{\cdot} \rightarrow 4\, MnO_2 + 2\, H_2O + 3\, O_2 \quad .$$

Die Elektrode erhält hierbei wiederum dann das Maximum ihrer Beladung, n diese so stark ist, daß von ihr die an der Elektrode entstehenden Re-tionsprodukte wieder oxydiert werden, also diese Vorgänge bis zum Eintritt Gleichgewichts vorgeschritten sind. Sehr vereinfacht werden hier die Be-chtungen, wenn wir z. B. die in obigen Fällen auftretende positive Ladung der ktrode nicht als durch die Ionenbildung des ihr zugeführten Sauerstoffes ver-laßt denken, sondern unmittelbar aus dem Oxydationsmittel auf die Elektrode ertretend annehmen, wenn wir also obige Vorgänge, analog $Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + \oplus$ rmulieren:

$$CrO_4'' + 8\, H^{\cdot} \rightleftarrows Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4\, H_2O + 3\oplus$$

$$MnO_4' + 4\, H^{\cdot} \rightleftarrows MnO_2 + 2\, H_2O + 3\oplus \quad .$$

[1] W. Nernst, Zeitschr. Elektroch. 7, 254 (1900).
[2] O. F. Tower, Zeitschr. phys. Ch. 18, 17 (1895).
[3] Eigene Messungen des Verf.

Im Sinne solcher Formeln entspricht dem elektrolytischen Lösungsdruck der Metalle der Druck, mit welchem die auf der linken Seite dieser Gleichungen stehenden Stoffe positive Ladungen auf die Elektrode pressen, während die auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Stoffe dabei entstehen und sich nach Maßgabe ihrer Konzentrationen der Vermehrung ihrer Konzentration widersetzen. Bedenkt man wieder, daß die freie Energie, mit welcher eine Molekelart an der isothermen Arbeitsleistung eines chemischen Vorganges teilnimmt, nach dem Gesetz der chemischen Massenwirkung, dem Logarithmus der ν-ten Potenz dieser Molekelart entspricht, wenn ν Molekeln von ihr an dem chemischen Vorgang teilnehmen, so erhält man im Hinblick auf obige chemischen Gleichungen für die Oxydationspotentiale von Chromsäure oder Übermangansäure

$$(\lambda) \qquad -\varepsilon_{CrO_4''} = \frac{0{,}0002\,T}{3} \log \frac{k_1 \cdot c_{CrO_4''} \cdot (c_{H^\cdot})^8}{c_{Cr^{\cdots}} \cdot (c_{H_2O})^4}$$

$$(\mu) \qquad -\varepsilon_{MnO_4'} = \frac{0{,}0002\,T}{3} \log \frac{k_2 c_{MnO_4'} \cdot (c_{H^\cdot})^4}{c_{MnO_2} \cdot (c_{H_2O})^2} \ .$$

Würde ganz allgemein die Gleichung

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \nu_3' A_3' + \ldots + n\oplus \text{ bzw. } + n\ominus$$

einem Oxydations- bzw. einem Reduktionsvorgang entsprechen, welcher $n\oplus$ bzw. $n\ominus$ lieferte, und wären A_1, $A_2 \ldots$ die an der Elektrode verschwindenden Oxydations- bzw. Reduktionsmittel und c_1, $c_2 \ldots$ ihre Konzentrationen, A_1', $A_2' \ldots$ die aus ihnen entstehenden reduzierten bzw. oxydierten Stoffe, und c_1', $c_2' \ldots$ deren Konzentrationen, so wäre das Elektrodenpotential

$$(\nu) \qquad \mp\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{n} \log \frac{K \cdot \underset{\text{verschw.}}{c_1^{\nu_1}} \; \underset{\text{verschw.}}{c_2^{\nu_2}} \ldots}{\underset{\text{entst.}}{c_1'^{\nu_1'}} \; \underset{\text{entst.}}{c_2'^{\nu_2'}} \ldots} \ .$$

Diese von J. H. van't Hoff[1]) für die elektromotorische Kraft chemischer Reaktionen aufgestellte allgemeine und nach W. Nernst für die einzelnen Elektrodenvorgänge von R. Peters u. a. angewandte fundamentale Formel umfaßt, wie man sieht, alle möglichen Elektrodenpotentiale.

Damit sie gültig ist, muß der Elektrodenvorgang umkehrbar sein, wie bei der Ableitung der Nernstschen Formel vorausgesetzt wurde. Diese Umkehrbarkeit wird angezeigt durch den Eintritt eines Gleichgewichts zwischen dem vom Oxydations- bzw. Reduktionsmittel auszuübenden O_2- bzw. H_2-Druck und demjenigen, welchen die Elektrode dabei wirklich erhält. Umgekehrt kann man sich überzeugen, ob ein gemessenes Potential dem Gleichgewichtspotential entspricht, indem man untersucht, ob durch bestimmte, dem Elektrolyten zugefügte Mengen der an der Elektrode entstehenden oder verschwindenden Stoffe das betreffende Potential im Sinne der Formel (ν) sich ändert.

So zahlreiche Messungen über Oxydations- und Reduktionspotentiale der hier in Rede stehenden Art vorliegen, so sind doch nur ganz wenige systematische Untersuchungen in dieser Richtung vorgenommen. Das Reduktionspotential des Hydrochinons, welches sich im Sinne der Gleichung $C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2 + 2H^\cdot + 2\ominus$ elektromotorisch betätigt, also den Wert

$$(o) \qquad +\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k\, c_{C_6H_4(OH)_2}}{c_{C_6H_4O_2}\, (c_{H^\cdot})^2}$$

haben muß, ist in der Tat in 0,8-normaler, verdünnt-alkoholischer Schwefelsäure für ein gleiches Konzentrationsverhältnis von Hydrochinon und Chinon zu

[1]) Vgl. J. H. van't Hoff, Ostwalds Klassiker Nr. 110, S. 74 u. 98 u. ff.

— 0,743 **Volt** und von der absoluten Konzentration dieser Stoffe unabhängig gefunden[1]). Ähnlich wurde das Potential verdünnt schwefelsaurer Lösungen von Kaliumpermanganat als der oben gegebenen Formel (μ) entsprechend ermittelt.[2])

Bedenkt man nun aber, daß sehr oft die Reduktionsprodukte von Oxydationsmitteln nur äußerst schwer wieder oxydierbar und ebenso die Oxydationsprodukte von Reduktionsmitteln nur äußerst schwer wieder reduzierbar sind, so ergibt sich, daß für viele Oxydations- und Reduktionsmittel die Gleichgewichtspotentiale sehr schwer oder gar nicht zu beobachten sind. So leicht wie Hypochlorit oxydiert, so ist das dabei entstehende Chlorid direkt wohl kaum wieder oxydierbar: und ähnlich sind die bei der reduzierenden Tätigkeit der schwefligsauren Salze entstehenden Sulfate so gut wie nicht reduzierbar. Derartige Körper geben daher häufig nur unsichere Potentialwerte.

Einige Oxydationspotentiale, welche verhältnismäßig scharf zu ermitteln sind, bei denen aber meist der Nachweis, ob sie Gleichgewichten entsprechen, noch nicht erbracht ist, sind im folgenden zusammengestellt:

Oxydationsmittel	ε_h in Volt
0,5-n-$HClO$ in $^1/_1$-n-H_2SO_4	— 1,59 [3])
1,0-n-$HClO_3$	— 1,38 [3])
6,0-n-$HClO_3$	— 1,53 [3])
HNO_3 95 %	— 1,159 [4])
35 %	— 1,089 [4])
6 %	— 0,905 [4])
0,1-n-$HMnO_4$	— 1,51 [5])

9. Die Geschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen.

Bei sehr vielen chemischen Vorgängen wissen wir, daß sie zu ihrem Ablauf Zeit brauchen; ihre Geschwindigkeit, die Reaktionsgeschwindigkeit, wird gemessen durch die in der Zeiteinheit umgesetzte Substanzmenge. Bei den elektrochemischen Vorgängen zwischen Metallen oder Halogenen und ihren Ionen kann man im allgemeinen annehmen, daß sie mit sehr großer Geschwindigkeit verlaufen. Wäre es anders, so bedürften die Potentiale dieser Stoffe Zeit, um den dem Gleichgewicht entsprechenden Wert zu erreichen. Dies ist aber im allgemeinen nicht der Fall[6]).

Dagegen ergab es sich schon für den Wasserstoff als wichtig, sein Potential an platiniertem Platin zu messen. Am glatten Platin würde man bis zur Erreichung des Gleichgewichtswertes des Potentials sehr lange warten müssen, die Platinierung wirkt hier also als Reaktionsbeschleuniger für die Einstellung des Gleichgewichtspotentials des Wasserstoffs. Derartige, nur die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge beeinflussende, Stoffe werden Katalysatoren, ihre Wirksamkeit eine katalytische genannt.

In besonders hohem Grade ist nun der Sauerstoff geneigt, Verzögerungen in der Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts, also in der Erreichung seines unter gegebenen Umständen erreichbaren Maximaldruckes in der Elektrode, zu erleiden. Schon oben wurde bemerkt, daß nur unter dem katalytischen Ein-

---

[1]) F. Haber und R. Russ, Zeitschr. phys. Ch. 47, 304 (1904).
[2]) J. K. H. Inglis, Zeitschr. Elektroch. 9, 226 (1903).
[3]) E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 8, 425 (1902).
[4]) R. Ihle, Zeitschr. phys. Ch. 19, 577 (1896).
[5]) J. K. H. Inglis, a. a. O.
[6]) Wenn man von den erst später zu erörternden Fällen der Passivität gewisser Metalle absieht.

fluß von Platinschwarz oder auch Iridiumschwarz gasförmiger Sauerstoff sein Gleichgewichtspotential erreicht. Ganz ähnliches gilt nun auch häufig für die Potentialeinstellung gebundenen Sauerstoffes; dann werden am platinierten Platin oft höhere, dem Gleichgewicht näher liegende Oxydationspotentiale als an glattem Platin beobachtet[1]. Sehr merkwürdig ist es aber, daß auch im Elektrolyten vorhandene Stoffe katalytisch die Einstellungsgeschwindigkeit von Oxydationspotentialen beschleunigen können. So erniedrigt gelöstes NO_2 als Reduktionsprodukt zwar ein wenig das Potential der Salpetersäure, erhöht aber außerordentlich die Schnelligkeit, mit welcher der Gleichgewichtswert erreicht wird[2]. Ein Gehalt an Chlorionen erhöht sogar das Oxydationspotential der Chromsäure anscheinend um etwa 0,4 Volt[3]. Der ohne diesen Katalysator beobachtete Wert von etwa —1,1 Volt ist positiver als das negativere Chlorpotential, während Chromsäure Chlor austreibt, muß also weit vom Gleichgewicht entfernt sein. Die Wirkung des Katalysators ist hier offenbar allein der Erreichung des Gleichgewichtswertes des Potentials günstig.

Entnehmen wir nun einem galvanischen Elemente Strom, so stören wir dadurch das an den Elektroden bestehende Gleichgewicht in dem Sinne, daß die der Ladungsabgabe entsprechenden Konzentrationsänderungen eintreten, also im Daniell-Element z. B. die Zinksulfatlösung sich konzentriert, die Kupfersulfatlösung sich verdünnt. Dadurch nimmt die EMK ab, man sagt, das Element **polarisiert** sich. Im gedachten Falle kann man etwa durch Anwendung genügend großer Lösungsvolumina und Bewegung des Elektrolyten für längere Stromentnahme die an den Elektroden eintretenden Konzentrationsänderungen sehr einschränken. Weniger leicht wäre dies, hätte man etwa ein Element $Zn \mid Zn\,Cl_2 \mid Fe\,Cl_3 \mid Pt$, in welchem am positiven Pol das Potential sowohl durch die Verminderung der $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wie durch das Anwachsen von $Fe^{\cdot\cdot}$ schnell positiver würde. Besonders stark polarisierbar aber erscheinen solche Elektroden, welche schon ohne Stromentnahme ihre Gleichgewichtslage nur langsam erreichen. Gibt ein solches Element Strom ab, so bleibt solcher Elektrode nicht Zeit, ihr Gleichgewichtspotential immer wieder zu erreichen, das Element liefert dann erheblich weniger Spannung, als nach seiner EMK im Ruhezustand zu erwarten wäre. Ein Katalysator, welcher die Einstellungsgeschwindigkeit der gedachten Elektrode beschleunigt, wird also auch die praktisch verfügbare Spannung eines Elements erhöhen, seine Polarisierung vermindern, als **Depolarisator** wirken.

Da die Stromstärke die in der Zeiteinheit gelieferte Strommenge ist, so ist **die aus einem galvanischen Element zu erhaltende Stromstärke bedingt durch die Reaktionsgeschwindigkeit der im Element sich vollziehenden elektrochemischen Reaktionen.** Solange als deren Geschwindigkeit nicht hinter derjenigen der Stromentnahme zurückbleibt, wird die EMK des Elementes nur die relativ kleinen, dem Logarithmus der an den Elektroden eintretenden Konzentrationsänderungen entsprechenden Einbußen erleiden. Kann aber die Reaktionsgeschwindigkeit im Element mit der Stromentnahme nicht Schritt halten, so geht an den Elektroden die Konzentration der wirksamen Stoffe immer schneller herab und damit die EMK des Elements. Um also praktisch zur Stromlieferung brauchbare galvanische Elemente zu erhalten, ist nicht nur ihre EMK möglichst hoch, ihr innerer Widerstand möglichst klein zu machen, sondern auch die Geschwindigkeit der in ihnen sich abspielenden Vorgänge möglichst groß zu machen. Für die Konstanz der Elemente ist wichtig, daß die in ihnen bei der Stromlieferung eintretenden Konzentrationsänderungen tunlichst klein sind.

[1] E. MÜLLER, Zeitschr. Elektrotech. 9, 589 (1903).
[2] R. IHLE, a. a. O.
[3] R. LUTHER, Zeitschr. phys. Ch. 30, 653 (1899); 36, 386 (1901). Vgl. ferner K. SCHAUM, Zeitschr. Elektroch. 7, 483 (1900).

10. Galvanische Elemente, Primärelemente, mit Sauerstoffelektroden.[1]

Ein galvanisches Element von möglichst hoher EMK wird man durch Vereinigung einer Elektrode von möglichst hohem Reduktionspotential mit einer solchen von möglichst hohem Oxydationspotential erhalten. In ersterer Hinsicht steht eine Zinkelektrode dem höchst erreichbaren Reduktionspotential ziemlich nahe, und ist bequem und verhältnismäßig billig zu erhalten, sie wird daher sehr oft als negativer Pol galvanischer Elemente benutzt. Am weitesten entfernt von ihr stehen in der Spannungsreihe starke Oxydationsmittel, zumal in saurer Lösung. Würde man Zink gegenüber einer unangreifbaren Elektrode in einem nicht oxydierenden sauren Elektrolyten, z. B. in Schwefelsäure, anwenden, so würde die elektromotorische Betätigung einer solchen Zelle auf den Vorgang der Austreibung des Wasserstoffes durch Zink zurückführbar sein. Der frei werdende Wasserstoff würde die unangreifbare Elektrode umkleiden und brauchte zu seiner dauernden Entfernung von ihr einen Arbeitsbetrag, um welchen natürlich für die Stromlieferung die EMK der Zelle vermindert erscheint. Die Wasserstoffentwicklung würde also die Elektrode polarisieren. Ist nun aber ein Oxydationsmittel an der unangreifbaren Elektrode zugegen, so erhält diese dadurch positive Ladung, daß der Sauerstoff, welchen das Oxydationsmittel auf die Elektrode gebracht hat, OH' in den Elektrolyten treibt. Diese neutralisieren hier $H^{\cdot}$, und letztere werden also jetzt nicht mehr in Wasserstoff, sondern in Wasser verwandelt, und hierbei wird nicht nur keine Arbeit verbraucht, sondern im Gegenteil Arbeit gewonnen. Da also die Anwendung des Oxydationsmittels die EMK der anfangs gedachten Kette erhöht, so bezeichnet man auch hier — offenbar in etwas anderem Sinne als es oben geschah — das Oxydationsmittel als Depolarisator.

Man hat nun Zinkelektroden mit mannigfachen Oxydationsmitteln zu praktisch nützlichen Ketten vereinigt. Deren EMK findet man sehr annähernd und einfach, wenn man das Potential des Zinks gegen eine anfangs zinkfreie, saure oder neutrale Lösung nach kurzem Arbeiten des Elements etwa $= +0{,}80$ Volt setzt und zu dem positiv gerechneten Potentialwerte des Depolarisators addiert.

Ein Element mit flüssigem Depolarisator ist das Grovesche Element. In ihm steht ein amalgamierter Zinkzylinder als negativer Pol in verdünnter, 8—10prozentiger Schwefelsäure. Konzentrisch in ihm befindet sich eine poröse Tonzelle, in welcher ein Platinblech als positiver Pol in starke, etwa 65—70prozentige Salpetersäure taucht.

R. Bunsen hat im Groveschen Element das teure Platin durch Kohle ersetzt, ohne daß dies an der EMK der Kette merkliche Änderungen hervorruft. Diese ist vielmehr außer durch das Zinkpotential nur durch das Oxydationspotential der Salpetersäure bestimmt. Da, wie wir oben sahen, deren elektromotorische Betätigung durch Gegenwart von etwas salpetriger Säure zu einem sehr schnell verlaufenden Vorgange gemacht wird, so vermag ein Bunsen-Element, da in ihm bei Stromabgabe salpetrige Säure entsteht, verhältnismäßig starke Ströme zu liefern, solange die Salpetersäure noch nicht allzu erheblich verbraucht ist. Batterien von Bunsen-Elementen sind daher früher viel gebraucht worden. Sie haben Bunsen den Strom für seine berühmten elektrolytischen Arbeiten geliefert; mit Hilfe vieler Hundert solcher Elemente hat schon 1849 Desprez den elektrischen Lichtbogen erzeugt und seine Temperatur benutzt, um z. B. Kalk zu schmelzen und Kohlenstoff zu verflüchtigen bzw. in Graphit zu verwandeln.

Eine ähnlich hohe elektromotorische Kraft wie das Bunsen-Element besitzt das ebenfalls zuerst von Bunsen empfohlene Chromsäureelement, in welchem eine Lösung von 10% Kaliumbichromat und 10% Schwefelsäure als Elektrolyt

[1] Vgl. P. Schoop, Primärelemente, Halle bei W. Knapp.

dient. Man benutzt dieses Element meist als sogenanntes Tauchelement. als Platte zwischen zwei parallel gestellten und geschalteten Kohleneelektroden gebildete Zinkelektrode läßt sich, wenn das Element außer Betrieb ist, aus Elektrolyten herausheben und über ihm befestigen und kann im Bedarfsfall ihn eingesenkt werden. Man bekommt dann unmittelbar nach der Zusam stellung des Elements eine EMK von 2 Volt und wendet dasselbe mit Vo dort an, wo man kurze und kräftige Stromstöße gebraucht. Seine EMK ist lich weniger konstant als die des Bunsen-Elements, und zwar wohl deshalb, bei ihm, wenn die Chromsäurekonzentration abnimmt, zumal an und in Kohlenelektrode, das Chromisulfat dauernd seine Konzentration steigert, wäh im Bunsen-Element die Reduktionsprodukte der Salpetersäure gasförmig weichen, also eine etwa konstante und stets nur geringe Konzentration anneh Daher „erholt" sich auch das Chromsäureelement im Ruhezustande, wenn die Poren der Kohle wieder neue Chromsäure eingedrungen und Chromis aus ihnen fortdiffundiert ist.

Ein Element mit **festem Depolarisator** ist das **Kupronelement**[1]. Gestalt, in welcher dieses von der Firma UMBREIT und MATTHES in Leipzig in Handel gebracht wird, ist die folgende: Es hängen zwei ebene Zinkplatten, we amalgamiert sind, in einem rechteckigen Glastroge, welcher 15—18proze Natronlauge als Elektrolyt enthält, und zwischen den Zinkplatten hängt eine d Einpressen von Kupferpulver in ein Drahtgewebe und nachherige Oxydation der Luft erhaltene, aus Kupferoxyd bzw. einem Gemenge desselben mit Ku oxydul bestehende Elektrode. Die Elektroden sind an einem das Element schließenden Ebonitdeckel befestigt. Das Element arbeitet in der Weise, Zinkionen vom Zink in die Lösung gehen, und hier unter Bildung von Natri zinkat $NaOZnOH$[2]), d. h. von ZnO_2H' verbraucht werden. Nur insofern di mit sehr kleinen Mengen Zinkionen im Gleichgewicht bleiben:

$$ZnO_2H' + H_2O \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 3\,OH' \quad ,$$

sind solche im Elektrolyten enthalten, an der negativen Platte herrscht also verhältnismäßig hohes Potential. An der Kupferoxydelektrode würden die dem Elektrolyten vom eindringenden Zink ausgetriebenen Kationen, die $H^{\cdot}$, e laden werden; es gelangt aber kein Wasserstoff zur Abscheidung, da das Kupf oxyd denselben oxydiert und dabei in metallisches Kupfer übergeht. Das geri Oxydationsvermögen des Kupferoxyds läßt den Arbeitsgewinn an dieser Elektro nicht sehr groß werden. In der Wirkung gleichbedeutend wäre es, wenn den an der Kupferoxydplatte stets in der Natronlauge gelösten Mengen Cu die $Cu^{\cdot\cdot}$ sich entlüden. Dann wäre das Kupronelement schließlich nur eine b sondere Form des Daniell-Elementes, bei welchem das Diffundieren von Kupfe lösung an die Zinkplatte beseitigt wäre. Praktisch wird dies nicht ohne weite erreicht, da die in Natronlauge übergehenden Mengen Kupferoxyd keineswe ganz unbeträchtlich sind. Um die hierdurch etwa eintretenden Störungen zu ve meiden, fügt man dem Elektrolyten etwas Natriumthiosulfat hinzu, welches de Anschein nach das Kupferoxyd der Elektrode oberflächlich in Schwefelkupf verwandelt, welches in Natronlauge kaum löslich ist.

Die elektromotorische Kraft der Zelle ist anfangs etwa 1 Volt, und geht i Gebrauch bald auf 0,85 Volt herab. Man kann das Element, dessen innerer Wide stand sehr klein ist, zu ziemlich kräftiger Stromabgabe heranziehen, und zwar verm

[1]) Vgl. R. LORENZ, Zeitschr. Elektroch. 4, 308 (1897).

[2]) Nach A. HANTZSCH [Zeitschr. anorg. Ch. 30. 298 u. ff (1902)] u. a. ist in sehr v dünnter Lösung, von z. B. 1 Grammatom Zn und 10 Mol $NaOH$ in 100 Litern, das Natri zinkat völlig hydrolytisch gespalten und das Zinkhydrat nur noch kolloïdal in Lösung, währ aus stark alkalischer Lösung mit z. B. 1 Grammatom Zn und 6 Mol $NaOH$ in 1 Liter das S $Zn\genfrac{}{}{0pt}{}{ONa}{OH}$, $3\,H_2O$ kristallisiert [F. FOERSTER und O. GÜNTHER, Zeitschr. Elektroch. 6, 302 (189

dm Oberfläche der Kupferoxydplatte bis zu 1,0 Ampere in regelmäßigem Be- zu liefern. Da man in der Dimensionierung der Zinkplatten unbeschränkt ngt die einem Element zu entnehmende Strommenge von der Menge in den oxydplatten vorhandener, reduzierbarer Substanz ab; diese bestimmt die ität des Elementes. Dasselbe wird mit einseitig 1 qdm großer Kupferoxydplatte, ür höchstens 2 Ampere, und zu 40 bis 50 Amperestunden, bis zu 8 qdm er Platte, also für höchstens 16 Ampere, und zu 350 bis 400 Amperestunden stellt. Die Klemmenspannung des Elements beträgt, wenn der anfänglich liche Abfall seiner EMK sich vollzogen hat, bis gegen Ende der Entladung bis 0,7 Volt. Es bildet eine sehr wertvolle Elektrizitätsquelle namentlich für e Laboratorien, welche keine Gelegenheit haben, Strom von Dynamomaschinen halten. Es kommt hier noch dazu, daß die im Lauf der Arbeit in poröses er umgewandelte positive Platte leicht wieder regeneriert wird, wenn man sie dem Abspülen einige Stunden auf 120° bis 150° an der Luft erwärmt; ird im Kupronelement also nur Zink und Alkali, und daneben — wenn man ill — Luftsauerstoff als Depolarisator verbraucht.

Ein anderes Element mit festem Depolarisator ist das Leclanché-Element. amalgamierter Zinkstab steht in 10prozentiger Salmiaklösung in einem Glas- , in welchem eine mit einem zusammengepreßten Gemenge von Braunstein Kohle angefüllte, eine Kohlenplatte als Elektrode führende Zelle aus porösem steht. Hierbei wirkt also Mangansuperoxyd als Depolarisator. Die bei er Betätigung in den Elektrolyten entsendeten OH' gelangen gegenüber $NH_4^{\cdot}$, entsteht dann in der Lösung das Gleichgewicht $NH_4^{\cdot} + OH' \rightleftarrows NH_4OH$ $NH_3 + H_2O$. Die von der Zinkelektrode herkommenden $Zn^{\cdot\cdot}$ finden zwei Cl' denen gegenüber vorher das von den OH' beschlagnahmte $NH_4^{\cdot}$ sich befand; Zinkchlorid setzt sich dann mit Ammoniak ins Gleichgewicht unter Bildung gelegentlich aus der Lösung des Leclanché-Elementes kristallisiert erhaltenen bindung $Zn(NH_3)_2Cl_2 \rightleftarrows ZnCl_2 + 2\,NH_3$.

Die elektromotorische Kraft des Elementes ist 1,4 bis 1,5 Volt. Sie erleidet, ald bei den üblichen Typen desselben auch nur eine Stromentnahme von etwa Ampere für kurze Zeit stattgefunden hat, eine erhebliche Verringerung. Es gt dies wohl daran, daß die Anordnung der Anode den an ihr entstehenden ' nur langsam in den übrigen Elektrolyten abzudiffundieren erlaubt; und eine ere OH'-Konzentration vermindert ja, wie oben ausgeführt, sehr erheblich s Potential von Superoxydelektroden. Aus diesem Grunde haben Leclanché- mente nur da Anwendung gefunden, wo ganz schwache Ströme gebraucht den; eine wichtige Rolle spielen sie wegen der bei solcher Benutzung guten stanz ihrer EMK, und weil sie sehr lange gebrauchsfertig bleiben, vielfach der elektrischen Meßtechnik.

So wertvoll nun auch in früherer Zeit die Benutzung galvanischer Elemente r Stromerzeugung war und in besonderen Fällen noch ist, so kann sie doch ber für technische Stromerzeugung in großem Maße nicht in Frage kommen. n galvanisches Element, welches mehr als 2,5 bis 3,0 Volt liefert, ist nur unter sonderen Umständen zu finden, und die hierfür erforderlichen Kombinationen:

Zink / Natronlauge / konzentrierte HNO_3 / Kohle

Magnesium / Magnesiumsulfat / Kobaltisulfat / Platin

igen schon, daß Elemente von solcher EMK nur ein theoretisches Interesse zur it beanspruchen.

In den praktisch benutzten, oben angeführten Elementen ist es die Ver- ennung des Zinks, zum Teil mit Hilfe von Sauerstoff in recht teurer Form, lche den Strom liefert. Die elektrische Energie, welche auf solche Weise wonnen wird, hat daher einen sehr hohen Preis, und die heutige Elektrotechnik d die technische Elektrochemie wäre niemals möglich gewesen, wenn nicht an

Stelle der durch die freie Energie teurer chemischer Elemente und Verbind betriebenen galvanischen Ketten die Dynamomaschine getreten wäre, welche viel billigere mechanische Energie in elektrische verwandelt. Da aber jene größten Teil gerade aus der chemischen Energie der billigen Brennsto wonnen wird, würde die Sachlage eine andere werden, wenn es gelänge, die erörterte Idee des Brennstoffelementes oder des Wasserstoffelementes in einer nisch brauchbaren Gestalt zu verwirklichen[1]).

11. Sekundär-Elemente, Akkumulatoren.

a) Allgemeines.

Wenn zurzeit für die Stromerzeugung galvanische Elemente eine nur geordnete Bedeutung besitzen, so sind sie von großer Wichtigkeit geworden der Lösung des Problems, elektrische Energie aufzuspeichern, um sie zu belie Zeit und an beliebigem Ort zu verwenden. In der Tat ist die Umwand elektrischer Energie in chemische und deren Rückverwandlung in jene der die Lösung dieses Problems gegebene Weg. Galvanische Elemente, welche für geeignet sind, nennt man Akkumulatoren oder Sekundär-Elemente, weil ihre Fähigkeit, als galvanische Elemente zu wirken, sekundär dadurch im wieder erlangen, daß man ihnen Strom zuführt.

Eine galvanische Zelle wird also zum Akkumulator, wenn sie durch Wie zuführung der ihr entnommenen elektrischen Energie, durch Ladung mittels dem entnommenen entgegengerichteten Stromes, wieder in ihren Anfangszust zurückgeführt werden kann, von welchem aus sie wiederum elektrische Ene durch Entladung liefern kann usf. Je genauer abgegebene und wieder führende Energie einander gleich sind, je vollkommener „umkehrbar" eine vanische Zelle arbeitet und auf die Dauer bleibt, dadurch, daß sie sich während dieser Vorgänge nicht ändert, ein um so besserer Akkumulator ist.

Umkehrbar sind sehr viele galvanische Elemente. Daß man das Daniell Element als solches sich vorstellen kann, wurde schon erwähnt; auch das Chro säureelement erscheint, wenn durch ein Diaphragma die Zinklösung von Chromsäure getrennt wäre und in diese eine Platinelektrode tauchte, theoretisch umkehrbar. Denn bei Stromzufuhr würde, wenn man das Zink zur Kathode, Platin zur Anode machte, vom Strome dort Zink niedergeschlagen, hier Chro sulfat zu Chromsäure oxydiert werden können. Derartige Rückwandlungen sind zwar denkbar, aber in glatter, störungsfreier Form darum noch lange nicht verwirklichen. Insbesondere ist es nicht möglich, zwei leitend miteinander ve bundene, etwa durch ein Tondiaphragma geschiedene Flüssigkeiten dauernd vo einander getrennt zu halten. Vermischen diese sich aber von selbst, so ist unter keinen Umständen mehr möglich, ein Element durch Zufuhr der ih entnommenen elektrischen Energie wieder ganz in den alten Zustand zurüc zuführen.

Daher können solche Elemente, welche zwar theoretisch vollkommen u kehrbar sind, aber zweierlei Elektrolyte enthalten, niemals auch praktisch si auf die Dauer als umkehrbar betätigen. Es ist vielmehr die erste an ein Akkumulator zu stellende Bedingung, daß er nur einen Elektrolyten enthal Damit scheiden alle Elemente vom Typus des Daniellschen sowie solche m flüssigen Depolarisatoren als Sekundär-Elemente aus, und es bleiben hierfür solche übrig, welche Metalle als Lösungselektroden und feste Depolarisatoren der positiven Elektrode enthalten.

[1]) Vgl. W. Ostwald, Zeitschr. Elektroch. 1, 81, 122 (1894).

b) Der Kupfer-Zinksammler.

In dieser Hinsicht könnte zunächst das Kupron-Element wohl auch als Akku-ator in Frage kommen, wenn bei der Ladung das während der Entladung ste Zink bzw. reduzierte Kupfer wieder niedergeschlagen, bzw. oxydiert werden nte. In der Tat hat man sich auch außerordentlich bemüht, nach dieser htung den „alkalischen Kupfer-Zink-Akkumulator" technisch lebensfähig zu chen[1]), doch sind diese Versuche als gescheitert anzusehen. Die Gründe hier-r liegen darin, daß man beim Laden einerseits das Kupfer nur zu dem in Alkali ktisch unlöslichen Oxydul oxydieren darf, tatsächlich aber die Bildung kleiner ngen von Kupferoxyd nicht auszuschließen ist. Diese führen Kupfer in Lösung, ches, an die Zinkelektrode gelangend, sich hier niederschlägt und deren Auf-ung unter Wasserstoffentwicklung (vgl. S. 118) herbeiführt. Andererseits kann Strom aus einer Zinklösung in Alkali niemals alles darin enthaltene Zink ab-eiden. Je ärmer die Lösung an Zink wird, um so mehr liefert die Elektro-e an der Kathode Wasserstoff. Man darf daher nicht von reiner, sondern bereits Zinkoxyd enthaltender Alkalilauge als Elektrolyten ausgehen; aber h dann ist die Stromausbeute an Zink keine quantitative, und es wird zur derschlagung einer gewissen Zinkmenge wegen der gleichzeitigen H_2-Entwicklung hr Strom gebraucht, als bei ihrer Auflösung gewonnen wurde, d. h. der umulator hat einen zu geringen Nutzeffekt. Aber dieser wäre noch in Kauf nehmen, wenn nicht der Niederschlag des Zinks sehr unregelmäßig erfolgte. i der Entladung sinkt mit Zink angereicherte Lösung nach unten, und es t Zink namentlich da, wo der Gegendruck des Zinkionen am kleinsten ist, o an den oberen Teilen der Elektrode in Lösung, während es gerade an den teren Teilen bei der Ladung abgeschieden wird. Man hat daher durch Er-mung von unten her oder durch mechanische Bewegung der Lösung während er Ladung diese Entmischung aufzuheben gesucht, aber auch mit dieser großen bequemlichkeit nur einen teilweisen Erfolg erzielt. Die Störungen erwiesen ch als zu große, um das Element bei zahlreichen Entladungen und Wieder-ungen lebensfähig zu erhalten.

Diese Erfahrung zeigt, daß die elektrochemischen Vorgänge in einem guten kumulator, wenn irgend möglich, gar keine löslichen Stoffe in den Elektrolyten senden sollen, sondern daß die Umwandlungsprodukte der stromliefernden, er aktiven Masse der Elektroden, womöglich in den Elektroden verbleiben len. Ist dies nicht ganz zu erreichen, so soll doch möglichst wenig Substanz n den Elektroden in Lösung gehen, und die löslichen Bestandteile einer Elek-ode sollen die andere nicht beeinflussen.

c) Der Bleisammler.

Ein Akkumulator, in welchem diese letzteren Bedingungen verwirklicht sind, d der hohe technische Bedeutung erlangt hat, ist der Bleisammler[2]).

α) *Theorie des Bleisammlers.*

In diesem Element stehen als negative Elektroden Platten, welche auf einem ssiven Gerüst aus Blei eine Schicht feinverteilten schwammigen Bleis tragen. en gegenüber als positive Elektroden benutzt man Platten, bei welchen auf

[1]) Zahlreiche Patente, insbesondere von ENTZ, PHILIPPS, WADDELL.

[2]) K. ELBS, Die Akkumulatoren, 3. Aufl. Leipzig 1901, bei JOH. AMB. BARTH. C. HEIM, Die kumulatoren für stationäre elektrische Anlagen, 3. Aufl., Leipzig 1899, bei O. LEINER. E. SIEG, e Akkumulatoren, Handb. d. Elektrotechnik III, 2, Leipzig 1901, bei HIRZEL. P. SCHOOP, kundärelemente, Halle, bei W. KNAPP. J. ZACHARIAS, Akkumulatoren, Anfertigung, Verwen-ng und Betrieb, 2. Aufl., Jena 1901, bei COSTENOBLE. F. DOLEZALEK, Die Theorie des eiakkumulators, Halle, 1901, bei W. KNAPP; ferner Handbuch der angewanden physikal. emie: F. DOLEZALEK, Akkumulatoren.

einem Bleigerüst eine poröse Schicht von Bleisuperoxyd angebracht ist. derartige Elektroden hergestellt werden, soll weiter unten dargetan werden. Elektrolyt, in welchen sie eintauchen, dient Schwefelsäure vom spezifischen wicht 1,14 bis 1,17, d. h. etwa $4\text{-}n\text{-}H_2SO_4$.

Die stromliefernden Vorgänge in einem so hergerichteten Bleisa sind die folgenden: An der negativen Elektrode folgt das fein verteilte Blei leicht seiner Neigung, $Pb^{\cdot\cdot}$ zu liefern. Dies trifft im Elektrolyten mit SO_4'' sammen, mit dem es in das Gleichgewicht zu undissoziiertem Bleisulfat $Pb^{\cdot\cdot} + SO_4'' \rightleftarrows PbSO_4$. Da nun aber das Bleisulfat ein sehr schwer lösl Salz ist, kann auch nur eine sehr geringe Konzentration von $Pb^{\cdot\cdot}$ in der Lö vorhanden bleiben. Der allergrößte Teil des entstandenen $Pb^{\cdot\cdot}$ wird alsbal Gestalt von festem Bleisulfat auf und zwischen dem noch unangegriffenen niedergeschlagen. Die negative Elektrode verwandelt so ihren Bleischwamm der Entladung allmählich in festes Bleisulfat.

An der positiven Platte geht, ähnlich wie es oben (S. 132) für Mangansupe dargetan wurde, Bleisuperoxyd so lange in die Lösung, bis hier der Betrag Löslichkeitsproduktes $c_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} \times (c_{OH'})^4 =$ konst. erreicht ist. Wenn auch in W Bleisuperoxyd kaum merklich löslich ist, so können doch durch die sehr e liche Verminderung von $c_{OH'}$ in der Akkumulatorensäure ganz beträchtliche Me von vierwertigem Blei in diese übergehen.

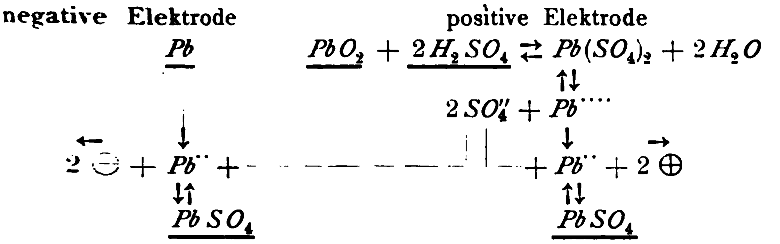
Da sie hier mit SO_4'' zusammentreffen, so werden sie auch mit d und dem zugehörigen undissoziiertem Salz in das Gleichgewicht treten: $+ 2SO_4'' \rightleftarrows Pb(SO_4)_2$. Das Plumbisulfat haben K. Elbs und F. Fischer[1]) d Elektrolyse kalter Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,7—1,8 an Bleia dargestellt. In Berührung mit verdünnterer Schwefelsäure unterliegt dieses Sa erheblichem Maße der vom Wasser bewirkten Spaltung in freie Säure und der Hydrolyse: $Pb(SO_4)_2 + 4H_2O \rightleftarrows Pb(OH)_4 + 2H_2SO_4$, d. h. es sch Bleisuperoxyd ab, bis die Lösung nach ihrer $H^{\cdot}$-Konzentration damit gesättig

Ebensogut wie man sagt, Bleisuperoxyd geht so weit in Lösung, als e herrschende Schwefelsäurekonzentration erlaubt, könnte man also auch die fassung aussprechen, daß Bleisuperoxyd sich in Schwefelsäure zu Plumbi löst, und dessen Konzentration dabei steigt, soweit es die Säurekonzentration er Worauf es ankommt, ist allein der Umstand, daß das Bleisuperoxyd mit dasselbe berührenden Schwefelsäure sich ins Gleichgewicht setzt und diese durch eine gewisse Konzentration von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ aufnimmt. Der in gewöhnli Akkumulatorensäure hierfür mögliche Betrag ist kein ganz geringer; er w von Elbs[2]) für Säure vom spezifischen Gewicht 1,140 bei 20° als 0,6 g $Pb(S$ in 1 Liter entsprechend gefunden.

Die $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ haben nun die Neigung, unter Abgabe zweier positiven Ladun in $Pb^{\cdot\cdot}$ überzugehen, und folgen diesem Streben, sobald jene Ladungen in e äußeren Schließungskreis abfließen können, die Entladung also von statten g Dadurch entstehen wieder $Pb^{\cdot\cdot}$ und geben mit SO_4'' ebenfalls $PbSO_4$, welch ähnlich wie an der negativen Elektrode, sich auch hier alsbald in den Poren Bleisuperoxyds niederschlägt. Die zweite SO_4-Gruppe des Plumbisulfats bl als SO_4'' in der Lösung; da an der Kathode $1PbSO_4$ aus den SO_4'' von $1H_2S$ entsteht, gleichzeitig mit $1PbSO_4$ an der Anode, so treten die dort von S verlassenen $2H^{\cdot}$ mit dem an der Anode übrig gebliebenen SO_4'' im Elektrol zusammen, wodurch dessen elektrisch neutraler Zustand gewahrt bleibt. Da ganzen genommen die beiden SO_4'' des Plumbisulfats auf dem Wege der N tralisation von Schwefelsäure durch Bleisuperoxyd in das Bleisulfat gelangen, während der Entladung des Akkumulators Schwefelsäure aus dem Elektrolyten der aktiven Masse der Elektroden gebunden.

[1]) Zeitschr. Elektroch. 7, 343 (1900).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 9, 267 (1903).

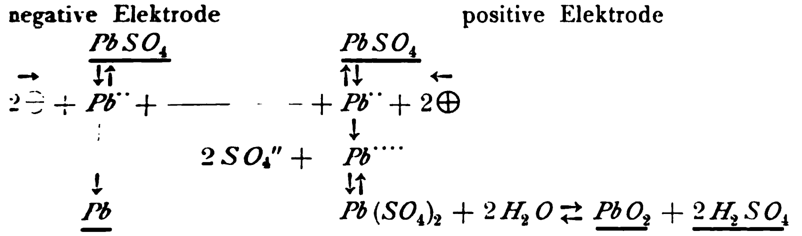
: eben geschilderten Vorgänge können durch folgendes Schema wieder-werden:



ird der Akkumulator, nachdem infolge von Stromabgabe eine gewisse Bleisulfat in seinen Elektroden niedergeschlagen ist, wieder geladen, d. h. ı der Richtung, welche der des Entladestroms entgegengesetzt ist, Strom hrt, also sein positiver Pol mit dem positiven einer geeigneten Stromquelle öherer EMK verbunden, und sein negativer mit deren negativem, so tritt mkehrung jener Vorgänge ein. An und in der negativen Elektrode befindet ine gesättigte, wenn auch sehr verdünnte Bleisulfatlösung. Ihre Kationen n entladen zu metallischem Blei, und aus dem in der Elektrode äußerst erteilten Niederschlage von Bleisulfat sättigt sich die Lösung immer sofort r mit diesem Salze. Die frei werdenden SO_4'' wandern mit dem am Blei tenden negativen Strome nach der Superoxydelektrode zu.

An dieser führt der Strom die aus dem Bleisulfat stammenden $Pb^{\cdot\cdot}$ in $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ Die Konzentration des vierwertigen Bleis wird in der Umgebung der Anode nge wachsen, bis die hier vorhandene Säure mit Bleidisulfat gesättigt ist. e sie darüber hinaussteigen, so enthielte die Säure mehr Bleidisulfat als mit Wassergehalt verträglich wäre; dieses müßte also alsbald zerfallen unter ıeidung von Bleisuperoxyd. Es wird also der ladende Strom an der Anode, d er hier die Lösung mit $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ gesättigt hat, Bleisuperoxyd niederschlagen. dem vorher vorhandenen Bleisulfat bleibt aber SO_4'' in der Lösung. Beim hen von $Pb(OH)_4$ bzw. PbO_2 werden $4H^{\cdot}$ des Wassers von ihren OH' sen, sie geben mit jenem, sowie dem von der Kathode zuwandernden SO_4'' efelsäure, und damit ist der vor der Entladung im Sammler vorhandene Zu-vollkommen wiederhergestellt: An der negativen Elektrode ist das Blei, an ositiven das Bleisuperoxyd zurückgebildet, und die beiden dem Elektrolyten r auf je ein verschwindendes Pb und PbO_2 entzogenen Molekeln Schwefel-hat er wiedererhalten.

Die Vorgänge bei der Ladung können durch folgendes Schema wieder-en werden:



er wiedergegebene Auffassung[1]), welche sich sehr nahe an die von LE BLANC[2]) tellte anlehnt, entspricht dem gesamten tatsächlichen Verhalten des Bleisammlers.

Andere Auffassungen s. C. LIEBENOW, Zeitschr. Elekroch. 2, 420 und 653 (1895); ı, ebenda 2, 495 (1895). Vgl. auch die Diskussion zwischen K. ELBS und W. NERNST, . Elektroch. 3, 70 (1896); sowie ebenda 6, 46 u. ff. (1899).

Lehrbuch der Elektroch., 1. Aufl. (1896) 2. Anhang; vgl. auch Zeitschr. Elektroch. 6, 48 OSTWALD, ebenda, S. 51.

Man kann die Summe aller hier erörterten chemischen Einzelvorgäng sammenfassen in die Gleichung:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{Ladung}}{\overset{\text{Entladung}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2\oplus + 2\ominus \quad .$$

Dieser Prozeß liefert im Akkumulator, welcher mit Schwefelsäure von fischem Gewicht 1,17 beschickt ist, eine Spannung von 2,0 Volt. Man kan den gleichen Vorgang auch im Kalorimeter verlaufen lassen, wobei man freilich exakte Resultate zu erhalten, mit viel verdünnterer Schwefelsäure arbeitet. findet dann die Wärmetönung obigen Vorganges zu 87000 cal. Der Akkum hat nun den großen Vorzug, in seiner elektromotorischen Kraft von der peratur nur sehr wenig abhängig zu sein, sein Temperaturkoeffizient ist vo Größenordnung 10^{-6} Volt für 1^0.[1]) Für ein derartiges Element dürfen wir die EMK nach der Thomsonschen Regel aus der Wärmetönung des sich in abspielenden Vorganges berechnen, und diese ergibt hier die Spannung 1,885 Volt, während der Versuch für einen Akkumulator, welcher mit der bei o thermo-chemischen Messung benutzten, sehr verdünnten Schwefelsäure gefüllt eine EMK von 1,900 Volt ergibt. Damit ist eine wichtige Bestätigung d erbracht, daß in der Tat der durch obige Gleichung wiedergegebene Ges vorgang die Quelle der elektromotorischen Kraft des Akkumulators ist.

Aus den oben gegebenen Darstellungen folgt, daß während der Entla Schwefelsäure verbraucht wird, ihr spezifisches Gewicht also sinken muß, wäh der Ladung dagegen das Umgekehrte stattfindet. Man hat daher, indem auf eine bestimmte Menge aktiver Masse stets das gleiche Volumen Schw säure benutzt, das Aräometer angewendet, um den jeweiligen Grad der ladung bzw. Ladung zu erkennen.

Andererseits ergibt sich aber aus dem Umstande, daß der Akkumulator seinem Arbeiten Schwefelsäure verbraucht, die Forderung, daß die Menge Schw säure, mit der er beschickt wird, nicht unter ein gewisses Minimum herabge darf, damit auch im entladenen Element noch gut leitende Säure vorhand ist. Man braucht daher auf 1 Amp/Std. Kapazität mindestens 25 ccm Ak mulatorensäure, meistens aber erheblich mehr.

Weiter ergeben sich aus der Theorie wichtige Folgerungen für die A hängigkeit der EMK des Akkumulators von der Säurekonzentrati Für diese hat F. Streintz empirisch die Beziehung:

$$\text{EMK} = 1{,}850 + 0{,}917\,(S - S_0)$$

entwickelt[1]), worin S das spezifische Gewicht der Säure, S_0 das des Wa bei gleicher Temperatur bedeutet. Die elektromotorische Kraft des Akkumula steigt also mit zunehmender Säurekonzentration, und zwar sind beide Elektrod potentiale im gleichen Sinne, wenn auch nicht in gleichem Maße, hieran beteili Man sieht, daß dies der Fall sein muß, denn für das Bleisulfat beträgt das Löslichk produkt $c_{Pb^{\cdot\cdot}} \times c_{SO_4''} =$ konst., d. h. je größer die Konzentration wässeriger Schw säure ist[3]), um so kleiner muß in ihr die der Blei-Ionen, um so höher also das B potential sein. Andererseits ist das Potential des Bleisuperoxyds gegeben (S. 1 durch die Formel:

$$-\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{K\,(c_{H^\cdot})^4}{c_{Pb^{\cdot\cdot}}}$$

hängt also stark von der $H^\cdot$-Konzentration ab und wird, wenn die Säurekonzen

[1]) F. Streintz, Wied. Ann. 46, 499 (1892). F. Dolezalek, Zeitschr. Elektroch. 6, 517 (19

[2]) S. a. F. Dolezalek. Zeitschr. Elektroch. 5, 533 (1899).

[3]) Dies gilt nur für Säurelösungen in denen das Wasser überwiegt. Die Tatsache, daß konzentrierter Schwefelsäure Bleisulfat löslicher ist, als in verdünnter wässeriger Säure, hat hier nichts zu tun, da die reine Schwefelsäure für Bleisulfat ein eigenes Lösungsvermögen aufw

ßer wird, steigen müssen, und zwar offenbar erheblicher als das Potential platte.

s Verhalten der Spannung eines arbeitenden Akkumulators verfolgt man ich durch Messung der Klemmenspannung mittels des Voltmeters. Diese wir oben (S. 8 u. 70) sahen, während der Entladung $= E - JW$, während ung $= E + JW$, wo E die EMK des Elements, bzw. die Gegenspannung Ladung, J die Entlade- bzw. Ladestromstärke und W den inneren Wideis Akkumulators bedeutet. Da ja Bleisuperoxyd gut leitet, und ferner die prozentige Schwefelsäure, wie sie im Akkumulator vorliegt, ein ausgezeichiter ist, gelingt es, durch Verminderung der Elektrodenentfernung und durch ierung von deren Oberfläche, den inneren Widerstand (dessen Betrag s während der Entladung ein wenig zunimmt[1]) bei den für größere Stromstärken hteten Zellen auf etwa 0,01 bis 0,0001 Ohm zu vermindern. Es muß daher J n, soll zwischen den Werten von W und der Klemmenspannung ein erheblicher hied bestehen, bei mäßigen Stromstärken wird dieser Unterschied so gering ıß in erster Annäherung die Werte der EMK oder der beim Laden voren Gegenspannung mittels der Klemmenspannung gemessen werden können. ı nun, wie gezeigt, während der Entladung des Akkumulators die Konon der Schwefelsäure abnimmt und während der Ladung ansteigt, und seine EMK von der onzentration abhängt, so ährend der Entladung K sinken und die Gegenıg während der Ladung Der Verlauf beider wird bei Benutzung llzu hoher Stromstärken h genau im Verlauf der enspannung zum Auskommen.

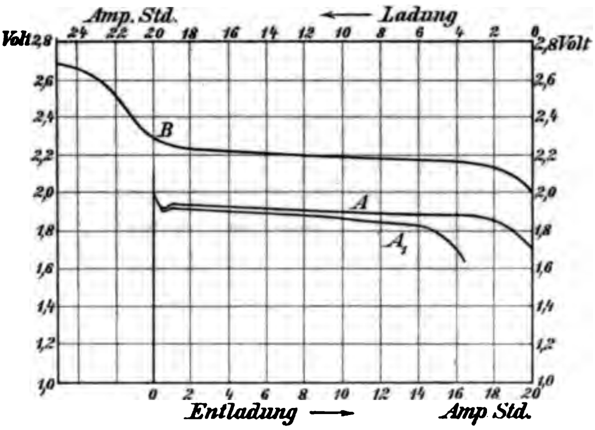


Fig. 47.

ıtlädt man einen Akkur mit konstanter Stromso verläuft die Klemınnung im Sinne der A in nebenstehender ıng (Fig. 47), in welcher ınnung als Ordinate, die ımene Strommenge in estunden als Abszisse eingetragen sind. Ladet man nach einer bestimmten ntnahme den Akkumulator wieder mit derselben Stromstärke, so sollte man Umkehrbarkeit des Akkumulators schließen, daß nun die Klemmenspannung ıgenähert die Entladekurve zurückverliefe, und die Ladekurve nur um den Betrag von $2\,JW$ über jener läge. Tatsächlich verläuft, wenn wir in Zeichnung für die Ladung die Strommenge von rechts nach links zählen, annungskurve derjenigen der Entladung annähernd parallel (Kurve B in), aber die Entfernung beider ist sehr viel größer als nach dem inneren tande und der Stromstärke zu erwarten wäre. Letztere betrug bei der me der Kurven A und B stets 1 Ampere. Um dem Abstand beider von etwa 0,3 Volt zu entsprechen, müßte $W = 0{,}15$ Ohm sein, während lich etwa nur $^1/_{10}$ dieses Betrages vorliegt. Der Grund dieser Abweichung ı folgendem: Die die Elektroden des Akkumulators bedeckenden strom-

[1] E. Haagn, Zeitschr. Elektroch. 3, 470 (1897); F. Dolezalek und R. Gahl, ebenda ı. 437 (1901).

liefernden Massen sind porös und die Konzentrationsänderungen der Schwefel- vollziehen sich in der die Poren erfüllenden Säure, sie werden also in den posi- Elektroden stärker sein, als den durch das Aräometer angezeigten Änderu- des spezifischen Gewichtes des gesamten Elektrolyten entspricht, da der gleich der zwischen dem Poreninhalt und der äußeren Säure entstandenen zentrationsunterschiede nur durch Diffusion, also nur sehr langsam, erfolgen Es wird daher die EMK eines in der Entladung begriffenen Akkumulators kle- sein, als man nach der jeweiligen Konzentration der äußeren Schwefelsäure warten sollte, und ebenso während der Ladung höher liegen, als es der nahme der Konzentration der äußeren Schwefelsäure entspricht. Diese U- schiede werden um so mehr hervortreten, je schneller in einer gegebenen M- der aktiven Massen Schwefelsäure verbraucht oder erzeugt wird, je höher die Str- dichte ist, mit welcher Entladung oder Ladung vor sich gehen. Bei den gewöhn- benutzten Stromdichten von 0,005 bis 0,010 Amp/qcm liegt die Klemmenspann- während des größten Teils der Entladung bei 1,94 bis 1,88 Volt, der Ladung 2,1 bis 2,2 Volt. Bei fast unendlich kleiner Stromstärke würde dagegen der Akk- mulator sich streng umkehrbar betätigen, während er bei den im praktisch- Gebrauch erforderlichen Stromstärken dies nicht tun kann.

Die Strommenge, also die Amperestunden, welche ein Bleisammler auf- nehmen und zu liefern vermag, seine **Kapazität**, hängt ab von der Menge für die stromliefernden Vorgänge befähigten aktiven Masse. Da für jene Gegenwart von Schwefelsäure notwendig ist, so wird die Bedingung zur nannten Befähigung der aktiven Masse darin liegen, daß diese auch mit Schwef- säure in Berührung kommt.

Da nun, zumal an tieferliegenden Teilen der aktiven Masse, während Entladung schwer eine genügende Nachlieferung der verbrauchten Schwefelsäu- erfolgen kann, werden stets nicht unerhebliche Teile des Bleischwammes bz- Bleisuperoxyds für die Kapazität außer Betracht bleiben[1]). Je schneller ab- die Schwefelsäure durch hohe Entladestromdichte im Innern der Masse ve- braucht wird, um so mehr wird aktive Masse von nachdiffundierender Säure une- reicht bleiben, um so kleiner wird die Kapazität erscheinen[2]). Daher werde- für jeden Akkumulator von den liefernden Firmen verschiedene Kapazitäten f- verschiedene Entladezeiten, d. h. also verschiedene Entladestromstärken ang- geben. Einige Beispiele mögen dies erläutern.

Für einen Akkumulator mit gepasteter Superoxydelektrode (s. u.) ist z. B.

für die Entladezeit . .	3	5	7	10	Stunden,
d. h. für die Stromstärke	12	8	6	4,8	Ampere,
die Kapazität	36	40	42	48	Amp/Std.

Für einen Akkumulator mit Großoberflächenanoden (s. u.) ist z. B.

für die Entladezeit . .	1	2	Stunden,
d. h. für die Stromstärke	37	22	Ampere,
die Kapazität	37	44	Amp/Std.

Bei höherer Stromstärke wird also die Entladungsspannungskurve eher na- unten biegen als bei niederer Stromstärke; in Figur 47 bezieht sich A_1 auf ei- doppelt so große Stromstärke als A.

Im Falle, daß ein Akkumulator bei größerer Stromstärke nicht seine vol- Kapazität entfaltet hat, kann er sich „erholen", d. h. nach einiger Ruhe i- wieder Schwefelsäure an die noch unbenutzten inneren Teile der aktiven Mas- herandiffundiert, und diese kann nun, zumal mit kleinerer Stromstärke, no- weiter Entladestrom liefern.

Der Akkumulator ist für eine gegebene Stromstärke als **völlig entlade-** anzusehen, wenn er etwa 10 % seiner anfänglichen Entladespannung verloren ha-

[1]) Vgl. F. Dolezalek, Wied. Ann. 65, 894 (1898).
[2]) Vgl. C. Liebenow, Zeitschr. Elektroch. 3, 71 (1896).

n beginnt die Spannung sehr schnell abzufallen, ein Zeichen, daß aktive e nur noch in sehr kleiner Menge an den von der Schwefelsäure genügend itten Stellen der Elektroden zur Verfügung steht. Ein, namentlich häufiges den über diesen Punkt hinaus ist für den Akkumulator bedenklich, weil es eine gute Wirksamkeit wichtig ist, daß das in seinen Elektroden abgelagerte, t leitende Bleisulfat nach allen Richtungen noch von feinen Adern leitender en Masse durchzogen bleibt.

Läßt man einen so weit entladenen Akkumulator längere Zeit in diesem ande stehen, so geht allmählich das vorher feinpulverige Bleisulfat in Krusten erer Kristalle über, welche nun auch die noch vorhandene aktive Masse iehen und von der Schwefelsäure abschließen. In solchen Fällen bietet der mulator bei beginnender Ladung oft einen sehr erheblichen Widerstand, der durchbrochen werden muß, ehe normale Ladungsbedingungen eintreten. Man nt die Ladung daher stets möglichst bald nach vollendeter Entladung.

Würde die Ladung mit einer Stromausbeute von 100 % durchweg verlaufen, würde es genügen, gerade genau die vorher entnommene Strommenge dem mulator wieder zuzuführen, um ihm diese genau wieder entziehen zu en usf. Obwohl nun allerdings während des weitaus größten Teiles der Ladung e ganz ohne Nebenreaktionen verläuft, so beginnt doch im letzten Stadium, n das Bleisulfat nicht mehr ausreicht, um dauernd genügende $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzen-tion an den Elektroden aufrecht zu erhalten, Gasentwicklung an beiden Elek-den einzusetzen, indem jetzt nicht mehr allein Bleisulfat, sondern auch Schwefel-e elektrolysiert wird. Man muß daher, um das bei der Entladung entstandene ulfat völlig wieder in aktive Masse zu verwandeln, stets etwas mehr Strom dem mulator zuführen, als man ihm entnommen hat. Man rechnet, daß man bis 96 % der beim Laden aufgewendeten Strommenge wiedergewinnt, soviel also Nutzeffekt in bezug auf Strommenge, d. h. Amperestunden, beträgt.

Um im letzten Stadium der Ladung an den Elektroden Wasserstoff und erstoff zu entwickeln, bedarf es noch besonderer Arbeit. Daher steigt jetzt, e in der obigen Figur die Ladekurve *B* anzeigt, die Ladespannung schnell an f 2,5 bis 2,7 Volt, einen Wert, auf dem sie verharren würde, wenn man den eaden Akkumulator lange weiter lüde.

Vergleicht man die von der Ladekurve und den zugehörigen Koordinaten egrenzte Fläche mit der von der Entladekurve abgeschlossenen, so ergibt das Verhältnis beider Flächen den Nutzeffekt des Akkumulators in bezug auf Spannung, bzw., wenn die Abszissen Amperestunden bedeuten, in bezug auf Energie. Letzterer Nutzeffekt beträgt bei normalem Betriebe des Akkumulators twa 75 bis 82 %. Aus dem oben Gesagten erhellt aber, daß eine Steigerung ieses Betrages kaum angängig ist, da der Verlust wesentlich durch die poröse uktur der aktiven Masse bedingt ist, und diese kaum in anderem Zustande nwenden sein dürfte.

Außer auf günstigen Nutzeffekt hat man beim Akkumulator darauf zu sehen, laß er eine ihm anvertraute Ladung möglichst lange unverändert behält. Um alle unbeabsichtigten Entladungen durch Neben- und Erdschlüsse u vermeiden, stellt man ihn gut isoliert auf. Aber auch, wenn dieser Be-dingung bestens entsprochen ist, verliert der geladene Akkumulator langsam seine Kapazität, so daß z. B. ein nach voraufgegangener Ladung wochenlang unbenutzt gebliebener Akkumulator vor dem Gebrauch einer neuen Ladung bedarf. Der Grund hierfür liegt darin, daß Bleischwamm von selbst schon aus Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt und dabei in Bleisulfat übergeht, eine negative Platte also dadurch sich selbst entlädt, ohne Strom abzugeben. Dieser Vorgang kann sehr befördert werden, wenn die Schwefelsäure durch Metalle, welche elektro-negativer als Blei sind, wie Arsen, Kupfer, Gold, Platin, und auf diesem als Schwammteilchen niedergeschlagen werden, verunreinigt ist. Deshalb darf

neue Akkumulatorensäure keine Spur eines Niederschlages mit Schwefelwas stoff geben.

Auch die positive Platte vermag sich selbst zu entladen; denn sie entse stets kleine Mengen von $Pb^{····}$ in den Elektrolyten[1], welche an das Blei negativen Platte diffundierend, hier im Sinne der Gleichung $Pb^{····} + 2\,SO_4 +$ $= 2\,Pb^{··} + 2\,SO_4''$ verbraucht werden und so eine dauernde Nachlieferung, Verbrauch von Bleisuperoxyd an der Anode, bedingen. Ganz ähnlich ist folge im ruhenden Akkumulator die Kapazität der positiven Platte vermindernde Vorg Diese enthält stets metallisches Blei als Kern. Es kann nun nicht fehlen, dieses neben Bleisuperoxyd stellenweise gegen Schwefelsäure bloßliegt. D handelt es sich an solchen Stellen um in sich kurz geschlossene kleine Ak mulatoren, in welchen beide Teile in Bleisulfat übergehen. So vergrößert freilich die für spätere Ladungen in Betracht kommende aktive Masse positiven Platte, aber zunächst vermindert sich die für die Stromabgabe Akkumulators maßgebende Menge von Bleisuperoxyd. Dieser Prozeß w durch einen kleinen Gehalt der Schwefelsäure an Salpetersäure oder an S säure befördert, deshalb dürfen auch diese nicht anwesend sein. Wenn Selbstentladungen des Bleisammlers nie ganz ausbleiben, so liegt dies dara daß die Forderung, nach welcher die beiden aktiven Massen im Elektroly sich nicht von selbst lösen sollen, auch für reinste Schwefelsäure doch nur a nähernd erfüllt ist.

Bezüglich der Reinheit der Akkumulatorensäure wird neben den schon e wähnten Forderungen noch verlangt, daß sie niemals so viel Eisen enthalten da daß dieses Metall durch Ammoniak nachweisbar wäre, d. h. nicht über 0,008 Eisen[2]). Bei Anwesenheit von Eisen im Elektrolyten wird nämlich bei d Ladung an der Anode Strom zur Bildung von $Fe^{···}$ aus $Fe^{··}$, an der Katho zum umgekehrten Vorgange verbraucht. Da diese sich gegenseitig rückgäng machenden Vorgänge unausgesetzt stattfinden, können schon kleine, über de angegebenen Mindestmaß liegende Eisenmengen so viel Strom von der Bildu von Pb und PbO_2 ablenken, daß diese Stromverluste sehr merklich werde Ähnlich liegt es mit anderen, in mehreren Oxydationsstufen auftretenden Metall wie z. B. Mangan[3]).

Eine teilweise Selbstentladung der Platten kann endlich auch eintreten, we sie mit ihrem unteren Teil in konzentriertere Schwefelsäure tauchen als mit ihre oberen. In diesem Falle stellt ja jede Elektrode eine in sich kurz geschlosse Konzentrationskette vor, durch deren Entladung etwa eine Superoxydplatte ihrem unteren Teile in $PbSO_4$ überginge, während am oberen Ende etwa v handenes $PbSO_4$ in $Pb(SO_4)_2$ bzw. PbO_2 überginge; durch solche Vorgän würde die Verteilung der aktiven Masse über die Elektrode ungleichförmig. I nun bei der Ladung eines Akkumulators schwere Lauge an den Platten na unten sinkt, und bei der Entladung leichte Lösung nach oben steigt, kann ei Entmischung der gedachten Art im Laufe des Gebrauches des Akkumulators e treten. Man begegnet diesem Übelstande dadurch, daß man von Zeit zu Z eine Batterie kräftig überladet. Die starke Gasentwicklung mischt dann d Elektrolyten gründlich durch.

Auf der anderen Seite hat dieses Verfahren den Zweck, die bei lange Gebrauch des Akkumulators leicht in der aktiven Masse etwa zurückgebliebe kleinen Mengen von Bleisulfat zu beseitigen, deren allmähliche Anhäufung da führen könnte, daß schwer angreifbares Bleisulfat im Innern der Platten akti Masse abschließt, die Kapazität solcher „sulfatierten" Platten also vermindert i

[1]) K. Elbs fand (a. a. O.), daß im ruhenden Akkumulator 0,17 g Bleidisulfat im Liter v handen waren.

[2]) K. Elbs, Zeitschr. Elektroch. 7, 261 (1900).

[3]) G. v. Knorre, Zeitschr. Elektroch. 3, 362 (1896).

β) Technische Herstellung des Bleisammlers.

Einen Bleisammler hat zuerst der Franzose GASTON PLANTÉ hergestellt. Als ›nis langer, mühevoller Arbeiten zeigte er, daß zwei einander gegenüber in innte Schwefelsäure eintauchende Bleibleche durch einen häufig in seiner tung wechselnden elektrischen Strom sich allmählich mit einer reichlichen ht schwammigen bzw. leicht in Bleisuperoxyd übergehenden Bleis überziehen n und dann gestatteten, größere Elektrizitätsmengen auf ihnen aufzuspeichern. diesem Verfahren wird das Bleiblech, welches die Anode bildet, zunächst einer dünnen Schicht von Bleisuperoxyd überzogen. Wird dann durch Wen- g des Stromes, während inzwischen das andere Bleiblech einen Superoxyd- ung erhält, das PbO_2 des ersten zu Blei reduziert, so ist die Oberfläche ein ig gelockert und kann, wieder vom positiven Strome getroffen, nunmehr etwas r Bleisuperoxyd bilden als vorher usf., bis schließlich die Auflockerung beider bleche so weit fortgeschritten ist, daß sie die für eine erhebliche Kapazität gende Menge aktiver Masse, d. h. leicht und schnell reagierenden Bleis bzw. superoxyds besitzen.

Dieses Verfahren war viel zu zeitraubend, um technisch anwendbar zu sein. e hohe praktische Bedeutung entfaltete der Bleisammler erst, als einerseits RE, andererseits VOLCKMAR zu etwa gleicher Zeit die Herstellung der ge- steten Masseplatte erfanden. Das hierdurch gegebene Verfahren beruht auf, daß ein Gemenge von Bleioxyd oder Mennige mit Schwefelsäure vom z. Gewicht 1,1 bis 1,2 (FAURE) oder ein solches von feinem Bleistaub und wefelsäure (VOLCKMAR) unter Bildung von Bleisulfat zu einem Zement erhärtet. d dieser auf einer zu seiner Festhaltung geeignet gestalteten, gerieften oder Gitterwerk versehenen massiven Bleiplatte erzeugt, und werden solche Platten Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,1 bis 1,2 einander gegenübergehängt und em elektrolysierenden Strome ausgesetzt, so wird auf der vom negativen me getroffenen das Bleisulfat zu Bleischwamm, auf der entgegengesetzten zu superoxyd „formiert“.

Auf dieser Grundlage hat sich eine mächtige Industrie entwickelt, welcher s auch allmählich gelungen ist, die große Vorsicht, mit denen die älteren ge- steten Sammler zu behandeln waren, auf ein bequemes Maß herabzusetzen, d die mancherlei Schwierigkeiten zu überwinden, welche beim Gebrauch des mmlers seine Herstellungsweise anfangs mit sich brachte.

Diese Schwierigkeiten bestanden insbesondere darin, daß die auf dem massiven Bleikern- oder dem „Masseträger“ aufgestrichene Paste mit ihrer Unterlage icht dauernd in genügend festem Zusammenhang blieb. Der Übergang von leisulfat in Blei bzw. Bleisuperoxyd bedingt ja notwendigerweise Änderungen in er Raumerfüllung der Masse und zwar in beiden Fällen deren Ausdehnung. Hierdurch kann sich ihr innerer Zusammenhalt sowie der mit dem Träger lockern nd zwar um so eher, je schneller und je weniger gleichmäßig die Volumen- änderung sich vollzieht.

Ist aber solche Lockerung einmal in erheblichem Maße eingetreten, so ge- langen größere Teile der aktiven Masse außer Kontakt mit der Stromzuführung, der Rest muß nun beim Laden oder Entladen die dem Akkumulator zuzuführende oder ihm zu entnehmende Strommenge aufnehmen bzw. abgeben; die Volumen- änderungen in der aktiven Masse vollziehen sich immer schneller und ihr Zerfall schreitet rasch weiter. Die abfallenden Teile können nun entweder auf den Boden des Akkumulatorengefäßes fallen oder aber auch sich zwischen die Platten festklemmen, diese leitend verbinden und so zu einem inneren Kurzschluß führen, der den Zerfall des Akkumulators noch weiter befördert. Aber auch ohne daß Teile der Masse abfallen, können zu schnell in ihr sich vollziehende Volumen- änderungen das weiche Bleigerüst der Platte verbiegen und so inneren Kurzschluß wenigstens begünstigen.

Diesen Schwierigkeiten hat man in der Einrichtung der Platten auf mannigfache Weise zu begegnen gewußt. Als Material des Trägers dient 5% Antimon enthaltendes Hartblei, aus welchem durch Gießen in auseinanderlegbaren Formen entweder durchbrochene Träger, Gitter (CORRENS und viele andere nach ihm) oft sehr sinnreicher und kunstvoller Konstruktion, oder, im Sinne von FAURÉ, massive, auf beiden Seiten mit Rinnen versehene Platten hergestellt werden. Sehr eigenartige, mit zahlreichen zahnartigen Erhöhungen versehene Platten mit massivem Kern erzeugten die Pollakschen Akkumulatorenwerke durch ein Walzverfahren.

In die Hohlräume bzw. Vertiefungen dieser Platten wird der Massenbrei eingestrichen. Zu seiner Herstellung werden sehr feinkörniges Bleioxyd oder Mennige, dazu oft höchst feinpulveriges Blei, wie es z. B. beim Zerstäuben eines Strahles flüssigen Bleies mit gespanntem Dampf oder durch Fällen verdünnter Bleilösungen mit Zink entsteht, mit Schwefelsäure angerührt[1]). Die Erfahrung hat die besten Mittel kennen gelehrt, durch welche eine recht gleichförmige und zugleich poröse aber doch feste, also alle ungleichmäßigen Volumeränderungen tunlichst ausschließende Masse herzustellen ist. Genaueres über die Zusammenstellung der gut bewährten Massen wird von der Technik geheim gehalten.

Die fertig gepasteten und dann getrockneten Platten unterliegen nun der Formierung. Der Massenbrei ist in ihnen zu einem festen Kuchen erstarrt, welcher fest auf den Trägern auf- und anliegt. In diesem Zustande werden die Platten in Schwefelsäure eingesetzt und abwechselnd zu Kathoden und Anoden gemacht, wenn diese Unterscheidung nicht schon von vornherein, wie es oft der Fall ist, durch verschiedene Arten der Träger oder auch der Massen gegeben ist. Man formiert durch Elektrolyse so lange, bis die aktive Masse der negativen Platten ganz in Bleischwamm, die der positiven Platten ganz in Bleisuperoxyd verwandelt ist. Dabei entsteht der erstere oft so fein verteilt, daß er bei Berührung mit Luft infolge der Gegenwart von Schwefelsäure sich stark erhitzen, sogar die Platte schmelzen kann. Deshalb werden zumal die negativen Platten entweder sorgfältig mit Wasser gewaschen, worauf sie sich an der Luft nur noch langsam oxydieren, oder man entlädt die fertig formierte Batterie zur Stromlieferung in den eigenen Fabrikbetrieb und wäscht erst die entladenen Platten aus. Da man also stets jedenfalls die negativen Platten in oxydierter Form verkauft, werden diese oft vielfach gar nicht formiert, und es wird die Formierung den Abnehmern überlassen, welche hierzu etwa das zehnfache der Kapazität des Akkumulators an Strom aufzuwenden haben, da einerseits die Bleioxyde langsam reduziert werden, andererseits die negativen Platten meist eine erheblich größere Kapazität haben, als den positiven und damit dem Akkumulator erteilt wird.

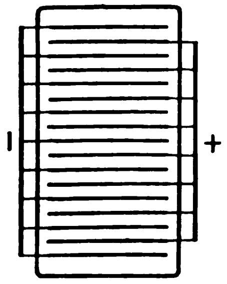


Fig. 48.

Die fertigen Platten werden nun zu mehreren ihresgleichen an Bleileisten, welche zur Plattenebene senkrecht stehen, mit Blei angelötet und so unter sich parallel geschaltet. Zwei solche Systeme negativer und positiver Platten werden nun so ineinander geschoben, daß immer auf eine negative eine positive Platte folgt, und die beiden äußeren Platten negative sind (Figur 48). Es hat dies darin seinen Grund, daß nach der Erfahrung gerade die positive Platte gegen ungleichmäßige Beanspruchung besonders empfindlich ist und die äußersten Platten ja fast nur auf ihrer Innenseite Strom liefern und empfangen. Der Einbau dieses Plattensystems geschieht bei kleineren Akkumulatoren zumeist in Glaskästen, bei Batterien für Fahrzeuge in Hartgummikästen

[1]) Die Pollakschen Platten wurden mit Bleiweiß, das mit einem Klebemittel angerührt war, gepastet, dann hydraulisch gepreßt, getrocknet und in Sodalösung zunächst zu Bleischwamm elektrolytisch reduziert. Bezüglich anderweiter Zusätze vgl. Zeitschr. f. Elektroch. 3, 74 u. 1

kommt auch Zelluloïd, — aus Kampfer und Nitrozellulose, die natürlich petersäure an Schwefelsäure abgeben darf —, und Blei in Frage. Die Akkumulatoren, von 500 Amp/Std. Kapazität[1]) an, werden in innen mit eschlagenen Kästen aus dem sehr harzreichen und festen Pitch-pine- gestellt.

Platten werden stets, gut isoliert, mehrere Zentimeter über dem Boden ßes aufgehängt, damit abfallende Masse zwischen ihnen keinen Kurz- ilden kann (Figur 49). Um sie dauernd in der vorgeschriebenen Ent- voneinander zu halten, werden meist einzelne Glasröhren und Glasstäbe rtgummileisten zwischen die Platten eingeschoben. In Traktionsbatterien gewellte und vielfach durch- lünne Tafeln aus Hartgummi i die Platten eingeschoben, um r durch die Stöße der Fahr- noch beförderte Herausfallen se möglichst hintenan zu halten. herschen Akkumulator, bei dem ve Masse auf Gewebe von Blei- nd Glaswolle aufgetragen ist, ie Platten mit Glaswolle um- , wodurch dieser für kleinere bnahme, z. B. im Laboratorium, eine Leichtigkeit sehr bequeme ulator recht haltbar wird.

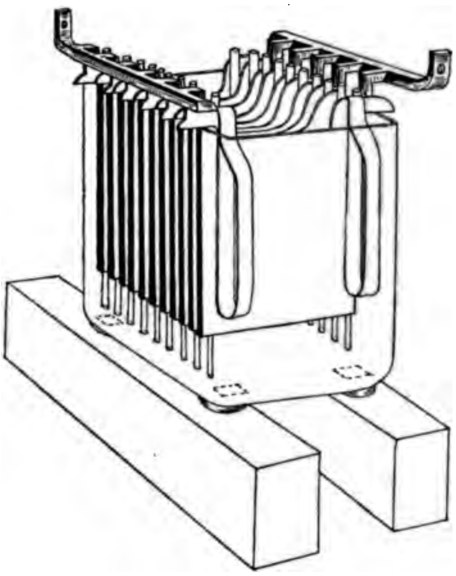


Fig. 49.

rotz aller dieser Vorkehrungen rt die Ladung und Ent- g des gepasteten Akkumu- immerhin einige Vorsicht und verhältnismäßig langsam vor- men werden. Allerdings be- in dieser Hinsicht zwischen edenen Akkumulatorentypen er- ie Unterschiede: je besser ge- durch die Art der Herstellung uernde Zusammenhalt zwischen Träger und Masse ist, um so größere Strom- i wird man der Plattenoberfläche zumuten dürfen. Es werden Akkumulatoren iert, deren Träger sehr weitmaschige Gitter etwa von der Art eines Fenster- s bilden, deren Platten also nahezu ausschließlich aus aktiver Masse bestehen. „Masseplatten“ bedürfen sehr großer Schonung und dürfen mit nicht mehr er etwa $^1/_{12}$ bis $^1/_{14}$ ihrer Kapazität entsprechenden Amperezahl beansprucht . Auf der anderen Seite sind solche Zellen, dank der geringen Berührungsfläche sitiven Masse mit dem Bleiträger, durch besonders geringe Selbstentladung eichnet und werden gern dort gebraucht, wo, wie in der Schwachstromtechnik, tladung mit sehr schwachen Strömen, also in sehr langer Zeit, erfolgen soll. n gewöhnlichen gepasteten Akkumulatoren wird meist eine Entladezeit von 10 Stunden und eine Ladezeit von 4 bis 5 Stunden, d. h. eine Entladung mit Stromstärke von $^1/_3$ bis $^1/_{10}$ der Kapazität und eine Ladung mit $^1/_4$ bis $^1/_5$ apazität als die auf die Dauer zulässige Beanspruchung vorgeschrieben.

Diese Beschränkung ist immerhin ein Mangel des gepasteten Akkumulators, r in seiner Natur begründet ist. Dazu kommt die Erfahrung, daß manchmal einer Reihe von Ladungen und Entladungen die aktive Masse der positiven

[1]) Die Technik liefert Akkumulatoren von einer Kapazität bis zu mehreren Tausend td. 1900 hatte die Hagener Akkumulatorenfabrik in Paris einen Sammler von 50000 Amp.- r 8300—5000 Amp. Entladestrom ausgestellt.

Platte auch bei vorsichtiger Behandlung aus den Trägern herausfällt. De rührt offenbar daher, daß das Bleisuperoxyd nur auf der Oberfläche des Träg liegt, also nur lose mit ihm zusammenhängt. Im Gegensatz hierzu ist eine nacl erzeugte Schicht von Bleisuperoxyd in der Unterlage gewissermaßen festg

In dieser Erkenntnis haben die Gebrüder TUDOR eine Vereinigu Planté-Formierung und der Formierung gepasteter Platten durcl und dazu zunächst Gitterplatten von bestimmter Gestalt einem abgekürzt immer noch $2^1/_2$ Monate dauernden Formierungsverfahre PLANTÉ ausgesetzt, und diese Platten hierauf als positive gepastet und einfach gepasteten negativen Platten gegenü gebaut. Später ist man dann nach dem Vorschlage d Erfinder dazu übergegangen, eine mit zahlreichen, dicht einander liegenden scharfkantigen und hohen Rippen ve Bleikernplatte (Figur 50) nur dünn zu pasten, da sich stellte, daß, wenn im Gebrauch des Akkumulators allmähli Paste von ihrer Unterlage abfiel, diese letztere selbst dur den Gebrauch so weit formiert war, daß die entstandene oxydschicht dank der Größe der Plattenoberfläche ausreic Rolle der vorher vorhandenen Paste zu spielen. Diese in 1882 arbeitenden Akkumulatoren-Fabrik-Aktiengesellsc Hagen i. W. technisch durchgeführten und weitergebildet fahren haben hier eine weitere Vervollkommnung erfahren d daß es möglich wurde, das Formierungsverfahren nach l auf eine verhältnismäßig sehr kurze Zeit einzuschr

Fig. 50.

Macht man nämlich eine „Großoberflächenplatt sie das spätere Tudor-Verfahren benutzte, in einer ver Lösung von überchlorsaurem, chlorsaurem, salpetersaurem oder mit Ace setztem schwefligsaurem Alkali dauernd, also ohne Richtungswechsel des S zur Anode, so wird sie bei Stromdichten von etwa 0,006 bis 0,008 A in 5 bis 10 Tagen so weit oberflächlich mit Superoxyd überzogen, wie ursprünglichen Planté-Formierung erst nach etwa einem Jahre. Die so zwar zweckmäßig unter Benutzung überchlorsaurer oder chlorsaurer Salze gerichteten Platten werden nun gegenüber neu zu formierenden zu Katho macht und zu Bleischwammplatten reduziert, welche dann nach gründlichst waschen der Formierungssalze in Schwefelsäure aufs neue und zwar e anodisch formiert werden. Haltbare Kathoden lassen sich auf diese Wei erzeugen, da, was schon PLANTÉ erfahren hat, der fein verteilte Bleischwan viele andere Stoffe von großer Oberflächenentwicklung, allmählich seine Ob verdichtet und damit seine reaktionsfähige Menge, also seine Kapazität, ver Deshalb setzt man den nach dem veränderten Planté-Verfahren formierten gepastete Kathoden mit Gitterträgern gegenüber, deren Kapazität man a das Doppelte derjenigen der Anoden bemißt, um die auch bei der gepastete eintretende Schrumpfung des Bleischwammes möglichst unschädlich zu mach so hergerichteter Akkumulator erlaubt, angesichts der sehr ausgebreiteten, Superoxydschicht der Anode die Beanspruchung mit so großen Stromstärk zweistündige Ladung und einstündige Entladung im regelmäßigen Betriebe werden; damit auch die Kathode diesen Anforderungen gut genügt, ist dieser Hinsicht ein erheblicher Kapazitätsüberschuß bei ihr erforderlich.

Durch diese Neuerungen ist der Bleisammler zu einem recht einfacl handelnden und betriebssicheren Instrument geworden. Da, wo es sich um st Batterien handelt, kommt auch sein, im Hinblick auf das hohe spezifische des Bleies, sehr beträchtliches Eigengewicht nicht in Frage. Dasselbe für 50 Amperestunden bzw. etwa 100 Wattstunden 15 bis 20 kg, unter Um noch beträchtlich mehr. Sobald man aber den Bleisammler in Fahrzeug

von Bewegungsvorkehrungen gebrauchen will, macht sich seine Schwere ı Grade störend bemerkbar. Man hat mit großer Ausdauer dahin gestrebt, vermindern. Die Anwendung von Großoberflächenplatten verbietet sich en des hohen Gewichts von deren massivem Bleikern. Durch Benutzung : leichten Gitterträgern und dünnen gepasteten Platten, sowie tunlichste ıkung der Schwefelsäurefüllung ist man aber dahin gelangt, eine Anzahl u konstruieren, welche z. B. bei etwa 120 Amperestunden Kapazität (vier-Entladung) mit Füllung 11—13 kg wiegen, d. h. 100 Wattstunden in 25 kg Gesamtgewicht enthalten. Die Lebensdauer derartiger Sammler ch eine recht beschränkte, da nach höchstens 150 Ladungen und Ent-n sicher wenigstens die positiven Platten erneuert werden müssen. Bei ng des Gewichts auf das Doppelte ist eine Lebensdauer von etwa dungen bei Fahrbetrieb noch erreichbar.

. eine wesentliche Beschränkung dieses Mangels des Bleisammlers kaum zu ı ist, sind sehr zahlreiche Vorschläge auf andere Arten von Sammlern mit en Materialien als Blei gemacht worden. Von diesen aber kann allein der in hemischer wie konstruktiver Hinsicht durch THOMAS A. EDISON[1]) ausgebildete

d) Eisen-Nickelsuperoxydsammler

eine Bedeutung beanspruchen.

diesem, welcher kurz als Eisensammler bezeichnet sei, sind als aktive feinverteiltes Eisen und uperoxyd in Kalilauge ge-nder geschaltet.

von EDISON diesem Samm-ilte Einrichtung ist die fol-Rechteckige Tafeln aus eltem Stahlblech erhalten eren Reihen 24 rechteckige, r parallel gestellte Aus-, zwischen denen nur we-illimeter breite Streifen der ıglichen Tafeln (Fig. 51) bleiben. In diese Aus-: werden rechteckige Ta-ıus fein durchlochtem, dün-ernickeltem Stahlblech be-in welchen die aktiven Massen enthalten sind (Fig, 51 *t*). Diese Taschen en aus zwei flachen Kästchen (Fig. 52), von denen das eine mit seinem gerade über den-ı des anderen In ersteres (*r* in ?) wird die vorher em flachen Brikett te aktive Masse (in ? nicht schraffiert) gt, das zweite Käst-(Fig. 53) darüber ıt und das Ganze Öffnung der Hauptplatte eingelegt und dann unter einen starken hydrau-

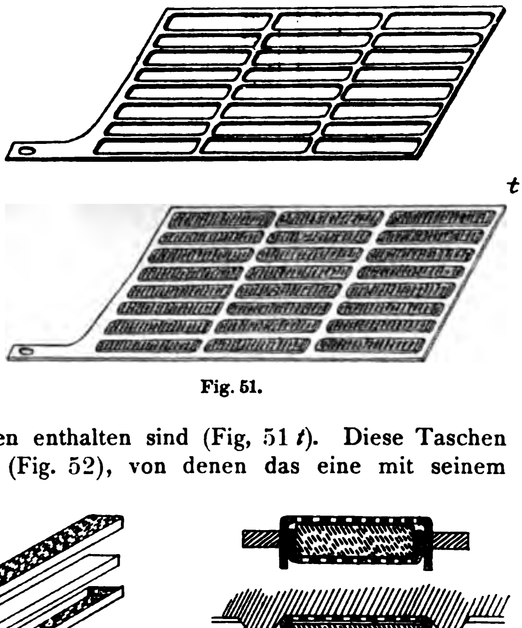


Fig. 51.

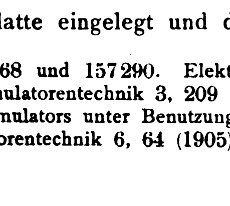


Fig. 52.

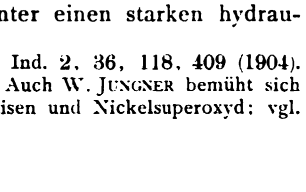


Fig. 53.

[1]) D. R. P. 137142, 147468 und 157290. Elektrochem. Ind. 2, 36, 118, 409 (1904). EDEN, Centralbl. f. Akkumulatorentechnik 3, 209 (1902). Auch W. JUNGNER bemüht sich : Herstellung eines Akkumulators unter Benutzung von Eisen und Nickelsuperoxyd; vgl. ., Zentralbl. f. Akkumulatorentechnik 6, 64 (1905).

lischen Druck gebracht. Dadurch legen sich die Ränder der Tasche fe den Rand des Ausschnittes, welcher nun in eine rings um die Tasche lau Nut eingreift, so daß diese sehr fest mit der Trägerplatte verbunden (Fig. 53 *s*). Damit deren sehr dünne, durchlochte Außenwände unter den in mit Volumenänderungen sich vollziehenden Reaktionen sich nicht nach wölben, werden sie alsbald bei der Pressung horizontal gewellt: diese sinnreiche Benutzung von Wellblech gibt die erforderliche Versteifung der Ta

Derartige mit Taschen versehene Platten werden mit Hilfe einer an oberen Ecke angebrachten Fahne auf einen starken, horizontalen, vernick Stahlstab, welcher genau in die Durchbohrungen der Fahnen paßt, aufge letzterer trägt auch die senkrecht auf ihm angebrachte Stromzu- bzw. -ablei Die beiden Systeme der positiven und der negativen Platten, welche in den fangs von Edison gebauten Typen jedes gleich viel Platten enthielten, wi auch Fig. 54 zeigt, werden ähnlich beim Bleisammler ineinander ver ben und die aufeinander folgenden ten durch dünne Hartgummileisten einander getrennt gehalten. Zweckm erscheint die neuere Einrichtung, welcher immer eine negative Pl zwischen zwei positive gestellt ist, offenbar die Kapazität einer Tasche die dichtere negative Masse erheb größer ist als für die voluminösere p tive aktive Masse. Der Plattenab kann hier auf ganz wenige Millim beschränkt werden, da die Steifheit Materiales eine gegenseitige Annähe der Platten durch Verbiegen aussch Dadurch kann der Raum, den der Ak mulator einnimmt, die Menge des Füllung benötigten Elektrolyten wie der innere Widerstand auf das lichst kleine Maß beschränkt, zugl auch die aktive Masse in zahlreic dünnen von beiden Seiten vom Elektrolyten bespülten Schichten verteilt wer In einem Kasten von 9×13 qcm Grundfläche und 30 cm Höhe werden 2×14 positive und negative, bzw. 2×9 positive und 9 negative Platten eingeb

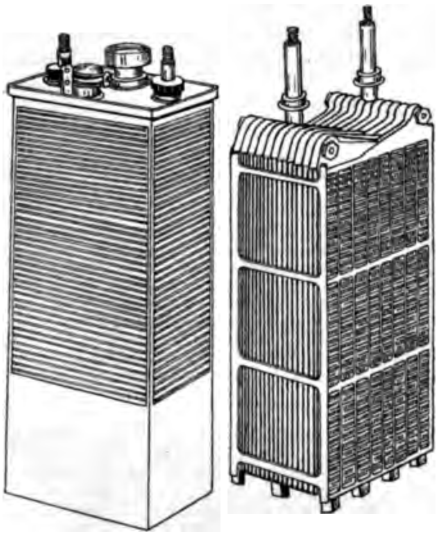


Fig. 54.

Das Plattensystem steht auf Hartgummileisten in einem Kasten aus v nickeltem Stahlblech, welcher innen mit einer dünnen Lage aus Hartgummi a gelegt ist. Er ist verschlossen durch einen Stahlblechdeckel, welcher von Stromleitungen durch Hartgummidichtungen isoliert ist, und welcher ferner e dicht abschließbare Füllöffnung und ein Ventil trägt. Letzteres schließt den entladenden Akkumulator und seine Kalilauge tunlichst von der Luft ab und gestat den beim Laden entweichenden Gasen den Austritt und zwar durch eine besond Vorrichtung so, daß das Verschleudern von Alkalitröpfchen vermieden wird.

Die aktive Masse besteht für die negativen Elektroden im wesentlichen einem Gemenge von feinverteiltem Eisen und Schuppengraphit, welcher sowo für den mechanischen Zusammenhalt als auch für gute Stromverteilung in d Masse von großer Wichtigkeit ist. Das Eisen wird entweder durch Einwirku von Wasserstoff auf erhitzte Eisenoxyde oder durch elektrolytische Reduktion v Eisenverbindungen in der fertigen Platte, also durch deren Formierung, hergeste Die letztere erfolgt nur sehr langsam, kann aber durch Zusatz von wenig Kupf oxyd oder Quecksilberoxyd zum Eisenoxyd in hohem Grade erleichtert und v

ıdigt werden, wobei die genannten Oxyde natürlich zu Metall reduziert ı[1]).

ie aktive Masse der positiven Elektrode besteht aus gefälltem Nickelyd und Graphit[2]), von denen ersteres durch Formierung in ein sauerstoffres Nickeloxyd verwandelt wird. Über dessen Natur sind mannigfache Hypo- ausgesprochen worden. Es scheint jedoch kein Grund vorzuliegen, welcher ıahme ausschlösse, daß in der geladenen Anode das neben $Ni(OH)_2$ bisher als beständig bekannte Nickelsesquihydroxyd $Ni(OH)_3$ vorhanden sei. Es iher, mangels genauer Untersuchungen, als das einfachste angenommen, daß re Verbindungsstufe des Nickels durch elektrolytische Oxydation des Nickelrvds beim Laden des Eisensammlers entsteht[3]).

Die Vorgänge bei der Entladung einer geladenen Eisen-Nickelroxydzelle lassen sich, wenn man von dieser Annahme ausgeht, folgendern darstellen: An der Anode geht das Nickelsesquihydroxyd in das Hydrodes zweiwertigen Nickels über, welchen Vorgang wir vereinfacht durch $\rightarrow Ni^{\cdot\cdot} + \oplus$ in seiner elektromotorischen Wirksamkeit darstellen können. Nickelhydroxyd ist ähnlich schwer löslich in Kalilauge wie das Nickelsesquioxyd; es geht also keine merkliche Menge von Nickel in den Elektrolyten sondern an Stelle des einen Hydroxyds tritt in der Elektrode nur das andere; ır Potential gilt die früher (S. 133) entwickelte Formel

$$-\varepsilon_{Ni(OH)_3} = 0{,}0002\, T \log \frac{K_1'}{c_{OH'}} .$$

egt gegen 20prozentige Kalilauge bei — 0,50 Volt.

An der Kathode geht Eisen in eines seiner Oxyde über. Dieser Vorgang aber ęt nicht ohne weiteres, da das Eisen die noch später genauer zu besprechende schaft der Passivität besitzt, worunter man versteht, daß die Geschwindigkeit, welcher es Ionen zu liefern vermag, gleich Null wird. Es liegt nun aber die iche vor[4]), daß Eisen, zumal in feiner Verteilung, seine Passivität verliert, aktiv wird und dies bleibt, wenn an ihm elektrolytisch Wasserstoff entwickelt . Hat man also durch Wasserstoff in der Glühhitze erzeugtes Eisen als Elekenmaterial, so muß man auch dieses erst zur Kathode machen, es formieren, es eine Lösungselektrode werden kann, während das durch elektrolytische uktion gewonnene Eisen alsbald aktiv ist. Eine dauernde Aufnahme größerer igen von Wasserstoff in das Eisen findet dabei nicht statt. Die so dem Eisen ilte Aktivität behält es bei völligem Luftabschluß beliebig lange, verliert sie r ganz langsam bei Luftzutritt wieder, indem es sich dabei von selbst oxydiert.

Das Potential einer aus reinem Eisen formierten Elektrode gegen 20prozentige ilauge liegt bei + 0,86 Volt; unter diesem dabei nur ganz langsam abnehmenden tential kann die Elektrode lange Zeit Strom liefern, indem in ihr metallisches en verschwindet und in ein Hydroxyd übergeht[4]). Welches von den mögken Hydroxyden dabei entsteht: $Fe(OH)_2$, $Fe_3(OH)_8$, $Fe(OH)_3$, ist noch nicht ier festgestellt; wahrscheinlich ist es eines der beiden erstgenannten.

Der Einfachheit halber sei angenommen, daß dem unter normalen Verhältssen von einer Eisenelektrode in 20prozentiger Kalilauge betätigten Potential n −0,86 Volt der Vorgang $Fe \rightarrow Fe(OH)_2$, also $Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 2\ominus$, entspricht. a das Potential der Anode gegen 20prozentige $KOH = -0{,}50$ Volt ist, so trägt für normale Verhältnisse bei 18° die EMK des Eisen-Nickelsuperoxydmmlers 1,36 Volt; sein Temperaturkoeffizient ist etwa $= + 7 \cdot 10^{-4}$.

[1] Amerik. Pat. Nr. 721862 und 723450.

[2] Vgl. Zeitschr. Elektroch. 8, 266 (1902).

[3] Nach A. Coehn und M. Gläser, Zeitschr. anorg. Ch. 33, 17 (1903), entspricht das aus obaltlösungen durch Elektrolyse an der Anode sich abscheidende Oxyd nach dem Trocknen ei 40° der Formel $Co(OH)_3$.

[4] Vom Verfasser festgestellt.

Das Potential der Eisenelektrode ist

$$+\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{P_{Fe}}{p_{Fe^{\cdot\cdot}}} \quad .$$

Die bei der Betätigung dieser Elektrode entstehenden $Fe^{\cdot\cdot}$ werden durc Alkali des Elektrolyten alsbald als das schwer lösliche $Fe(OH)_2$ in der Ele niedergeschlagen. Die Konzentration der $Fe^{\cdot\cdot}$ ist daher durch das Löslicl produkt $c_{Fe^{\cdot\cdot}} \times (c_{OH'})^2 = k'$ gegeben. Berücksichtigt man, daß $p_{Fe^{\cdot\cdot}}$ und c_{Fe} ander proportional sind, so wird

$$+\varepsilon_{Fe} = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log k'' \cdot P_{Fe} \cdot (c_{OH'})^2 \quad ,$$

oder, wenn man $\sqrt{k'' \cdot P_{Fe}} = k_2$ setzt,

$$+\varepsilon_{Fe} = 0{,}0002\,T \log k_2 \cdot c_{OH'} \quad .$$

Da nun das Potential der Anode

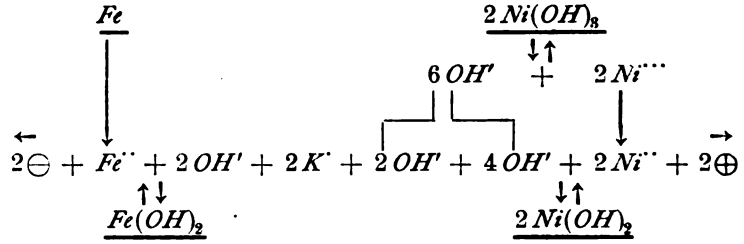
$$-\varepsilon_{Ni(OH)_3} = 0{,}0002\,T \log \frac{k_1}{c_{OH'}}$$

sich ergab, ist für den Akkumulator

$$\text{EMK} = \varepsilon_{Fe} + \varepsilon_{Ni(OH)_3} = 0{,}0002\,T \log k_1 \cdot k_2 \quad ,$$

die EMK der Eisen-Nickelsesquihydroxydzelle erscheint hiernach unter den die Elektrodenvorgänge gemachten Annahmen als unabhängig von der Al der Lösung, während jedes seiner Elektrodenpotentiale mit steigender Alkalit Elektrolyten sich nach der positiven Seite hin verschiebt. Tatsächlich sich die EMK des Eisensammlers um nur wenige Millivolt ansteigend, wen Konzentration der Kalilauge allmählich von 4,0-normal bis auf 0,2-norma mindert wurde[1]).

Die Gesamtheit der bei der Entladung der Eisen-Nickelsuperoxydzell als wirksam angenommenen Vorgänge können durch folgendes Schema darg werden:



Nach diesem Schema bleibt während der Entladung des alkalischen sammlers das Kaliumhydroxyd in unveränderter Menge im Elektrolyten, Kaliumionen durch die Entladungsvorgänge nicht verbraucht werden, un durch die Ausfällung von $Fe(OH)_2$ dem Elektrolyten an der Eisenelektrod zogenen $2\,OH'$ ihm an der Anode durch die Reduktion des Nickelsesquihyd wieder zugeführt werden.

In dieser Hinsicht unterscheidet sich also der alkalische Eisensammler sätzlich vom Bleisammler. Immerhin fragt es sich doch, ob ebenso wi Menge auch die Konzentration des Kalihydrats unverändert bleibt im obigem Schema für die in den Elektroden des Eisensammlers auftret Hydroxyde gegebenen Formeln $Fe(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Ni(OH)_3$ sind hinsi des Wassergehaltes dieser Verbindungen hypothetisch[2]), und in Wirklichkeit k

[1]) Vom Verfasser festgestellte Tatsachen.

[2]) Vgl. J. M. van Bemmelen, Zeitschr. anorg. Ch. 13, 283 (1896); 18, 14 (1898); 20, 185

e auch einen anderen Wassergehalt haben als er obigen einfachsten Formeln pricht. Mangels genauerer Kenntnis hierüber hat man die Entladungsvorgänge Eisensammler streng genommen folgendermaßen zu formulieren:

$$+ Ni_2O_3 \cdot n\,H_2O \rightarrow FeO \cdot m\,H_2O + (NiO)_2 \cdot q\,H_2O \pm r\,H_2O + 2\oplus + 2\ominus \;.$$

a ist $n = m + q \pm r$. Nur wenn $r = O$ ist, erfährt der Elektrolyt keine ntrationsänderung während der Entladung, entspricht also obiges Schema dem wirklichen Verhalten. Ist $r > O$, so kann sich während der Entg der Elektrolyt konzentrieren oder verdünnen, je nachdem $n \lesseqgtr m + q$ ist.

Tatsächlich tritt während der Entladung des Eisensammlers eine Erhöhung, rend seiner Ladung eine Verminderung der Konzentration der Alkalilauge und zwar wurde gefunden[1]), daß bei der Entladung auf 2 vom Nickelsuperoxyd Eisen abgegebene Sauerstoffatome, also auf $4\,F$, etwa 3,2 Mol H_2O von aktiven Masse dem Elektrolyten entzogen und bei der Ladung ihm zurückeben werden, in obiger Gleichung also $r = 1{,}6$ zu setzen ist. Der saure ammler und der alkalische Eisensammler unterscheiden sich also bezüglich Veränderlichkeit des Elektrolyten nur graduell. Mit Rücksicht auf das kleine kulargewicht des Wassers und auf den Umstand, daß es als Lösungsmittel der Lösung vorwiegt, sind freilich die durch seine Anteilnahme an den Elekdenvorgängen bedingten Konzentrationsänderungen des Elektrolyten beim Eisenmmler verhältnismäßig weniger beträchtlich als beim Bleisammler, bei dessen adung auf $4\,F$ aus der Lösung 4 Mol H_2SO_4 verschwinden. Das Auftreten kleinen in ihrer Richtung denen beim Bleisammler entgegengesetzten Konrationsänderungen im arbeitenden Eisensammler bedingt auch, daß der Be von dessen EMK ein wenig steigt, wenn die Konzentration der Kalilauge immt; die oben abgeleitete Unabhängigkeit der EMK des Eisensammlers von Konzentration des Elektrolyten kann streng nur bestehen, wenn der Elektrolyt rch die Elektrodenvorgänge völlig unverändert bleibt.

Außer den Gesamtänderungen der Konzentration des Elektrolyten finden h im arbeitenden Eisensammler örtliche Konzentrationsänderungen an und in n Elektroden statt: an der Eisenelektrode wird Alkali verbraucht, indem OH' edergeschlagen wird, $K^{\cdot}$ fortwandert, an der Superoxydelektrode aber entsteht kali, indem OH' in die Lösung abgegeben wird und $K^{\cdot}$ zuwandert. Es wird o bei Entnahme endlicher Stromstärken, bei denen diese Konzentrationsderungen nicht Zeit haben, sich durch Diffusion auszugleichen, am negativen d das Alkali sich verdünnen, am positiven sich konzentrieren, d. h. solche Konntrationsänderungen eintreten, welche den Potentialunterschied beider Elektroden rmindern[2]). Eine wichtige praktische Folgerung daraus, daß der Elektrolyt rch die Elektrodenvorgänge einen höchstens geringen Verbrauch erfährt, ist e, daß seine Menge hier so weit eingeschränkt werden kann, daß er nur den romtransport zwischen den Elektroden besorgt.

Bei der Ladung der Zelle spielen sich die umgekehrten Vorgänge ab e bei der Entladung, d. h. wenn wir wieder obigem Schema folgen, an der athode wird, während der Strom aus $Fe(OH)_2$ Eisen abscheidet und $K^{\cdot}$ zuführt, r Elektrolyt sich konzentrieren und an der Anode, infolge OH'-Verbrauch bei r Bildung von $Ni(OH)_3$ und Wegwandern von $K^{\cdot}$, sich verdünnen. Dadurch ird der Potentialunterschied zwischen beiden Elektroden erhöht, der Strom t also auch im Eisensammler bei der Ladung eine höhere Gegenspannung überwinden, als der für die Stromlieferung in Frage kommenden Spannung tspricht. Die Eisenzelle verhielte sich also ähnlich dem Bleisammler praktisch e nicht streng umkehrbar, auch wenn von den an ihr sich vollziehenden Vor-

[1] Vom Verfasser festgestellt.

[2] Vgl. E. F. Roeber, Transact. Amer. Electroch. Soc. I, 195 (1902); M. Mugdan, Zeitschr. Elektroch. 8. 266 (1902).

gängen bei der Ladung und Entladung der eine genau als die Umkeh anderen verliefe.

Tatsächlich aber gestalten sich hier bei der Ladung die Vorgänge dabei eine viel höhere Spannung aufzuwenden ist, als nach obigen Über erforderlich wäre. Die Reduktion des bei normaler Entladung der Ze standenen Hydroxydes des Eisens erfolgt nämlich so langsam, daß vor der Ladung an stets gewisse, schließlich stark ansteigende Mengen von stoff an der Elektrode frei werden. Daher muß deren Potential schon b ginn der Ladung den zur Wasserstoffentwicklung erforderlichen Betrag ei welcher etwa 0,2 Volt über dem Entladungspotential der Eisenelektrode findet. Auch die elektrolytische Oxydation des Nickelhydroxyds schei genau die Umkehrung des Entladungsvorganges der positiven Elektrode sie erfolgt zwar bei nicht allzu hoher Ladestromstärke zum größten T Entwicklung von Sauerstoff, aber bei einem Potential, welches um etwa negativer ist als das normale der Sesquioxydelektrode, und welches die g Anode auch noch längere Zeit nach vollendeter Ladung beibehält, um all aber vollständig erst im Laufe von mehreren Tagen, von selbst auf ihr ko Potential —0,50 Volt herabzugehen. Dieses, vermutlich auf primäre Bild einem Hydroxyd von freier Energie als da Kalilauge beständige sesquihydroxyd zurück Verhalten bedingt, d frisch geladene Zelle ein Anfangsspannung (1,4 Volt) und während des g Teils der Entladung au etwas höhere Klemm nung aufweist als eine Ladung auch nur übe sich selbst überlassen

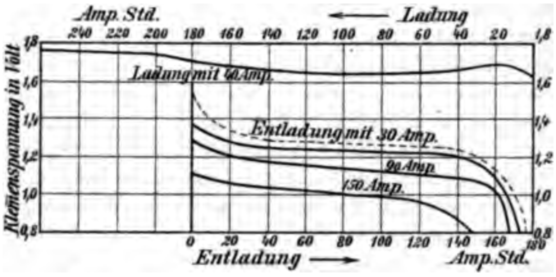


Fig. 55.

Die Ladungs- und Entladungskurven des Eisensammlers sind in Fig. 55 darg Die ausgezogenen Entladungskurven beziehen sich auf eine über Nacht n Ladung ausgeruhte Zelle, während die punktierte Kurve auf eine unmitt die Ladung sich anschließende Entladung bezieht.

Da die Anode beim Beginn der Sauerstoffentwicklung ihr Potential wenig ändert, wie es der spätere Verlauf der Ladekurve zeigt, (ihr anfä Abfall rührt von einer Verminderung der Wasserstoffentwicklung bald nach der Ladung her), so erfolgt die Ladung bei fast konstanter Spannung, we normaler Beanspruchung, d. h. 0,075 Ampere auf jede 1,25 × 7,5 qcı Tasche, bei 25 Ampere 1,62 bis 1,72 Volt beträgt, während die Entlad gleicher Beanspruchung zum größten Teil bei 1,28 bis 1,18 Volt vor si Da die Stromausbeute bei der Ladung immer mehr abnimmt, währer fortschreitet, kann die aktive Masse eines Eisensammlers nur unter erh Stromverlusten völlig aufgeladen, auf den Höchstwert ihrer Kapazität werden. Man begnügt sich daher damit, nur den größeren Teil der Masse auszunutzen und bezeichnet eine Ladung als normal, bei welc 150 % der bei der Entladung zu gewinnenden, der „normalen" Kapaz sprechende Strommenge aufgewendet wird. Der Nutzeffekt an Strom dann 66,7 %, was für die der gewöhnlichen Ladungs- und Entladungsstr entsprechenden, oben angeführten Spannungswerte einem Energienutzeff 45 bis 50 % entspricht. Unter Verzicht auf einen Teil der Kapazität de

[1]) Vgl. E. Hospitalier, L'Industrie électrique, 1903. W. Hibbert, Elektroch 517 (1903); 2, 118 (1904). Fizzi u. Soldati, Atti della Assoziazione Elettrotecnica Itali

›rs kann man den Nutzeffekt erheblich steigern, während man mit sehr vertem Nutzeffekt die Kapazität noch um 30 bis 40 % ihres normalen Wertes ra kann. Die bei der Ladung überschüssig aufgewendete Strommenge ent-Wasser dem Elektrolyten, welcher bei der geringen Menge, in der er an-ndt wird, dadurch sich bald konzentrieren würde und daher zeitweilig durch füllen von Wasser ergänzt werden muß.

Ein sehr großer Vorzug des Eisensammlers vor dem Bleisammler ist es, daß i der ihm von Edison gegebenen Gestalt sehr wechselnde Entladestrom-en liefern kann, ohne erhebliche Kapazitätseinbußen, wie es die Entlade-n in obiger Zeichnung dartun, und daß er sich nach vorübergehender starker spruchung sofort wieder „erholt". Diese Vorteile sind offenbar einerseits durch große Geschwindigkeit der Entladungsvorgänge, andererseits durch die dünne cht der aktiven Masse des Edison-Akkumulators und die gute Stromleitung in elben bedingt. Hierzu kommt, daß auch die Ladestromstärke auf etwa das Vier-e der normalen gesteigert, die Ladezeit von $3^3/_4$ Stunden erforderlichenfalls auf ı 1 Stunde abgekürzt werden kann, ohne daß die Stromausbeute für den Ladungs-ang dadurch nennenswert herabgeht, vermutlich weil die bei höherer Stromdichte retende Steigerung des Kathodenpotentials die Reduktion zu Eisen beschleunigt.

Die Steifheit der Elektroden ist eine so große, daß selbst sehr schnell in n unter Volumenänderung sich vollziehende Reaktionen keinerlei Verbiegung elben hervorbringen. Da in Gestalt des Graphits stets leitende Masse in den troden sich befindet, kann auch eine vollständige Entladung des Akkumulators, ie ein langes Verweilen im ungeladenen Zustande, ihn nicht gefährden: er be-: selbst bei sehr wechselnder Behandlung eine sehr beträchtliche Lebensdauer, die derjenigen der zu Traktionszwecken dienenden Bleisammler weit über-n ist. Nach den zur Zeit vorliegenden Erfahrungen[1]) sind es weit über ı Ladungen und Entladungen, welche der Eisensammler in der ihm von Edison ebenen Gestalt ohne Kapazitätsverluste erfahren kann.

Da ferner das zumal gegenüber dem Blei verhältnismäßig geringe spezifische richt der zur Herstellung des Eisensammlers dienenden Stoffe, und die geringe ge des zu seiner Beschickung erforderlichen Elektrolyten (etwa 10 ccm rozentige Kalilauge auf 1 Amp/Std. Kapazität) sein Gewicht auch bei hoher azität so niedrig zu halten gestatten, daß ein Edison-Akkumulator, welcher bei maler Entladung mit 30 Ampere 175 Amp/Stunden und bei der mittleren nnung von 1,26 Volt 220 Wattstunden liefert, 7,77 kg wiegt, also 3,5 kg für ı Wattstunden, so erscheint der Eisensammler, nach der ihm durch Edison ebenen Durchbildung, als der für Traktionszwecke, zum Treiben zumal von rtfahrern, geeignete Akkumulator. Denn hierbei spielt der Preis der ge-achten elektrischen Energie, also der Nutzeffekt des Sammlers, eine verhältnis-lig geringe Rolle gegenüber anderen Kosten, z. B. Verbrauch von Gummireifen l Aufwand für Bedienung.

Für stationäre Batterien aber dürfte der Eisensammler mit dem ihm an Nutz-kt und an Höhe wie relativer Konstanz der Spannung überlegenen Bleisammler läufig nicht in Wettbewerb treten.

Endlich sei bemerkt, daß ähnlich dem Eisensammler auch noch andere mler mit alkalischem Elektrolyten möglich sind, wenn das Oxyd des Metalles r Lösungselektrode und die Oxyde der Anode in Kalilauge praktisch unlöslich d. Als ersteres kann z. B. Kadmium, als letzteres Silbersuperoxyd in Frage men[2]), doch geben beide wegen ihres verhältnismäßig hohen Atom- bzw. lekulargewichts auf eine bestimmte Gewichtsmenge eine geringere Kapazität s Eisen und Nickelsuperoxyd.

[1] Vgl. Sheldon, Elect. World and Engineer 39, 346 (1902); F. Krull, Zeitschr. anorg. h. 1906. 216. L. Rostosky, Zeitschr. Elektrochem. 11, 26 (1905).

[2] Vgl. W. Jungner, D. R. P. 110210, 113726, 114905.

Kapitel 9.

Allgemeine Theorie der Elektrolyse.

1. Die Polarisationsspannung und Zersetzungsspannung.

Im vorangehenden Kapitel wurde der Weg näher erörtert, auf welch chemische Umsetzungen elektrische Energie liefern können. Führt man nun Elektrolyse aus, bewirkt also durch Stromzufuhr an den Elektroden chemi Umsetzungen, so wird für dieselben elektrische Energie erforderlich sein, wel wie wir oben (S. 53 u. 70) sahen, ihrem Betrage nach dem Energieabstand zwisch den zu entladenden Ionen und den daraus entstehenden freien Elementen spricht.

Haben wir z. B. eine Zinkchloridlösung und tauchen in diese zwei Platinble so wird zwischen diesen keine dauernde Potentialdifferenz bestehen. Machen nun aber durch Stromzufuhr von außen diese Bleche zu Elektroden und lassen der Kathode sich Zink niederschlagen und an der Anode Chlor auftreten, und un brechen nun für einen Augenblick den elektrolysierenden Strom, so zeigt ein die Elektroden angelegtes Voltmeter, daß zwischen ihnen eine erhebliche Spa nungsdifferenz besteht, welche einen dem ursprünglichen Strom entgegengesetzt zu erzeugen vermag. Durch die Einwirkung des elektrolysierenden Stromes wi die Kathode eine Zink- und die Anode eine Chlorelektrode, welche nach Un brechung des elektrolysierenden, des Primärstromes, ein galvanisches Elem bilden und in den durch das Voltmeter geschlossenen Stromkreis sekund Strom senden. Die Eintrittsstelle des elektrolysierenden negativen Stromes aber in diesem Element die Austrittsstelle der negativen Elektrizität.

Während der Elektrolyse ist dieses galvanische Element dem von auß kommenden Strome dauernd entgegengeschaltet; seine elektromotorische Kra schwächt also die Stromstärke, welche durch das an den Klemmen des Bad wirkende, oben als Klemmen- oder Badspannung Bd bezeichnete Spannungsgefä hervorgerufen wird. Diese Bd ergab sich zu

$$Bd = E + JW \quad ,$$

worin E die den chemischen Arbeitsleistungen an den Elektroden entsprechen Spannung bedeutet. Man sieht, der Betrag von E ist durch die EMK während und infolge der Elektrolyse sich gegen den elektrolysierenden St schaltenden galvanischen Elementes gegeben. Dessen EMK kommt dadurch stande, daß die vom Strome aus dem Elektrolyten erzeugten Stoffe in jed Augenblick wieder bestrebt sind, in Gestalt von Ionen in den Elektrolyten zurü zukehren; die fortwährende Überwindung dieses Strebens ist aber die chemis Arbeit, welche bei der Elektrolyse zu leisten ist. Die dieser Arbeit entsprechen Spannung E wird als die Polarisationsspannung oder die elektromo rische Kraft des Polarisationsstromes bezeichnet. Die Beziehung der larisationsspannung zur chemischen Arbeit ist von H. v. Helmholtz erkannt wor

Die Bestimmung der Polarisationsspannung kann zunächst etwa geschehen, wie es der oben erörterte Versuch andeutete: Man legt an

men der Zelle ein empfindliches und sehr gut gedämpftes Voltmeter von destens einigen Hundert Ohm Eigenwiderstand an und liest unmittelbar nach unterbrechung die Spannung ab, welche jetzt vom Voltmeter angezeigt wird. r so gefundene Wert, streng genommen auch nur die Klemmenspannung des risationsstromes, ist nur dann ein ungefähres Maß der gesuchten Größe, wenn Kapazität der Elektroden groß genug ist, daß die zur Speisung des Voltmeter-mes erforderlichen Substanzmengen hinreichend auf den Elektroden vorhanden l: gasentwickelnde Elektroden müssen hierfür platiniert sein. Alsdann ist das fahren für Annäherungsmessungen sehr be-m. Genauer und zuverlässiger ist es, wie . 56 zeigt, den elektrolysierenden Strom J ch einen schnellschwingenden Stimmgabel-erbrecher A oft und jedesmal auf ganz kurze t zu unterbrechen und ihn so einzurichten, von ihm in den Augenblicken dieser Unter-chungen stets der zur Messung der Polari-sspannung der Zelle Z dienende Strom-is II geschlossen wird: in diesem sind E eine zur Kompensation gegen-chaltete, bekannte und zu verändernde EMK und N ein als Nullinstrument endes Elektrometer.

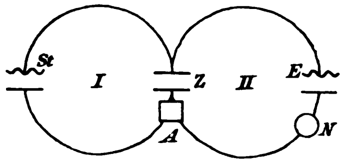


Fig. 56.

Die Polarisationsspannung einer Zelle hat erfahrungsgemäß während einer ktrolyse auch bei konstanter Stromstärke und Temperatur keinen ganz un-änderlichen Wert sondern pflegt mehr oder weniger anzusteigen. Diese Ände-gen, von denen noch die Rede sein wird, sind mannigfacher Art, jedenfalls d diese veränderten Werte zur Erkenntnis einfacher Gesetzmäßigkeiten nicht zu uchen.

Maßgebend für solche wird nur der nach Abzug dieser zusätzlichen Ände-gen verbleibende Betrag der Polarisationsspannung sein, welcher allein durch Mindestbetrag der bei der Elektrolyse einer Lösung an den Elektroden vor h gehenden chemischen Energieänderungen bedingt ist. Diesen für eine ge-bene Lösung konstanten Mindestbetrag der Polarisationsspannung nennt man e **Zersetzungsspannung** der Lösung. Auf die theoretische Bedeutung dieser röße hat M. Le Blanc nachdrücklich hingewiesen und die sie beherrschenden setze festgestellt. Erst damit war auf der von v. Helmholtz gegebenen Grund-ge eine eingehendere Theorie der Elektrolyse angebahnt.

Bezeichnet J eine kleine Stromstärke, welche noch keine merkliche Steige-g der Polarisationsspannung E über die Zersetzungsspannung Z hervorruft, so $E = Z$. Dann wird $Bd = Z + JW$, d. h. $J = \frac{Bd - Z}{W}$; hieraus folgt, daß $= 0$ wird, wenn $Bd = Z$ ist. Es kann also die Zersetzungsspannung einer sung auch als diejenige Spannung gekennzeichnet werden, welche mindestens an ei in diese Lösung tauchenden, unangreifbaren Elektroden von außen angelegt rden muß, damit zwischen ihnen dauernder Stromdurchgang, und mit ihm Elektro-e, eintritt.

Die **Bestimmung der Zersetzungsspannung** irgend einer Lösung ge-hieht in einfachster Weise nach Le Blanc dadurch, daß als Elektroden zwei rze, glatte und ausgeglühte Platindrähte benutzt werden, und an sie eine all-ählich zu steigernde und etwa durch ein angeschaltetes Voltmeter zu messende pannung gelegt wird, während gleichzeitig im Stromkreis ein Galvanometer von ge-gneter Empfindlichkeit vorhanden ist. Solange die angelegte Spannung noch nicht r Lieferung der bei der Elektrolyse gebrauchten Arbeit ausreicht, zeigt das lvanometer keinen dauernden Stromdurchgang an. Sobald aber die Zersetzungs-pannung nur ein wenig überschritten ist, schlägt das Galvanometer dauernd aus d die Ausschläge wachsen schnell, wenn die angelegte Spannung immer mehr

über die Zersetzungsspannung emporsteigt. Auf diese Weise fand Le Blanc[1] folgende Zersetzungsspannungen für normale Lösungen:

$ZnSO_4$	2,35	(2,55) Volt	H_2SO_4	1,67	Volt
$CdSO_4$	2,03	(2,25) „	HCl	1,31	„
$NiSO_4$	2,09	— „	HBr	0,94	„
$NiCl_2$	1,89	— „	HI	0,52	„
$Pb(NO_3)_2$	1,52	(1,96) „			
$CuSO_4$	—	(1,49) „			
$AgNO_3$	0,70	(1,04) „			

Diese Werte sind, da, wie wir noch sehen werden, die zur anodischen Sauerstoffentwicklung erforderliche Arbeitsbeträge erheblich wechseln, mit mancherlei Unsicherheiten behaftet. Auf einem anderen Wege hat H. Jahn[2]) die Zersetzungsspannungen von Metallsalzlösungen gegenüber sauerstoffbeladenem, platiniertem Platin gefunden. Seine Messungen sind wegen der abweichenden Beschaffenheit der Anode nicht ganz übereinstimmend mit Le Blancs Werten und ihnen in Klammer beigefügt.

2. Die Elektrodenpotentiale beim Eintritt der Elektrolyse.

Die bei einer Elektrolyse zu leistende chemische Arbeit setzt sich additiv zusammen aus den Beträgen für die an den beiden Elektroden zu vollbringenden Einzelarbeiten. Wenn wir die Zersetzungsspannung als die EMK eines dem elektrolysierenden Strome entgegengeschalteten Elementes ansehen, so wissen wir ja, daß diese EMK aus der Summe der Einzelpotentiale der Elektroden sich ergibt.

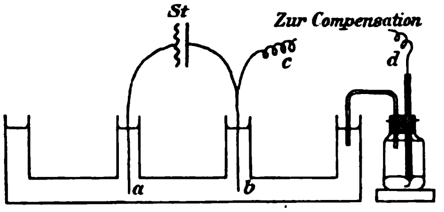


Fig. 57.

Es ist nun von größter Bedeutung, auch die an den stromdurchflossenen Elektroden herrschenden Einzelpotentiale zu ermitteln. Le Blanc hat dies nach einer von Fuchs angegebenen Methode folgendermaßen durchgeführt. Ein doppeltes U-Rohr (Fig. 57) enthält den zu untersuchenden Elektrolyten; in ihn tauchen *a* und *b* als zwei Platinelektroden, an welche von der Stromquelle *St* her eine nur wenig oberhalb der Zersetzungsspannung des Elektrolyten liegende Spannung angelegt wird, unter deren Wirkung also Stromdurchgang von *a* nach *b* erfolgt. Soll nun zugleich z. B. das Potential der Elektrode *b* bestimmt werden, so taucht man das Ableitungsrohr einer Bezugselektrode (z. B. der Normal-Kalomelelektrode) in den benachbarten Schenkel des U-Rohres und zweigt von der Elektrode *b* einen Draht *c* ab; dieser und der Ableitungsdraht *d* der Bezugselektrode bilden dann die Pole eines Elementes, dessen EMK man in bekannter Weise bestimmt, um aus ihr unter Abrechnung des Potentials der Bezugselektrode dasjenige der Elektrode *b* zu finden, wenn sie so weit polarisiert wird, daß eben die Zersetzungsspannung des Elektrolyten überschritten ist. Setzt man dann das Ableitungsrohr der Normalelektrode in den vierten Schenkel des U-Rohres und zweigt einen Draht von *a* ab, so kann man auch das Potential dieser Elektrode bei der Zersetzungsspannung finden. Hierbei dürfen keine Stromlinien des primären Stromkreises in den kompensierenden Stromkreis *c b d* gelangen. Etwas einfacher und im Ergebnis gleich zuverlässig ist es daher, als Elektroden zwei kleine glatte Platinbleche gegen zwei Parallelwände eines kleinen rechteckigen Glastroges zu lehnen und das an seinem Ende horizontal umgebogene Ende des

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 8, 299 (1891).
[2]) Zeitschr. phys. Ch. 26, 385 (1898).

r Bezugselektrode mit seiner Mündung gegen die zu untersuchende ınzudrücken.

ıderes, dem gleichen Zwecke dienendes Verfahren ist von W. Nernst und) ausgebildet worden. Es besteht darin, daß Le Blancs zur Bestimmung :ungsspannungen benutztes Verfahren dahin abgeändert wird, daß man platiniertes Platinblech und eine kleine Spitze aus glattem Platindraht den einander gegenüberstellt, zwischen ihnen eine allmählich an- 'pannung anlegt und den dieser jeweils entsprechenden Stromdurch- ›inem empfindlichen Galvanometer bestimmt. Soll etwa das zur Ab- eines Kations aus gegebener Lösung eben erforderliche Potential ge- den, so wird die Spitze zur Kathode, das Platinblech zur Anode gemacht. m würde bei Stromdurchgang mit sehr kleiner Stromdichte Sauerstoff Belädt man nun vor der Elektrolyse diese Elektrode mit Sauerstoff von ›ndruck, so ändert ein ganz schwacher gang an dieser Beladung kaum etwas. fundene Zersetzungsspannung ergibt 'nterschied zwischen dem zur Ent- ; Kations erforderlichen Potential dem bekannten Potential einer in ten Elektrolyten tauchenden Sauer- le. Soll das zur Entladung von forderliche Potential gefunden wer- ıcht man umgekehrt die Spitze zur das Platinblech zu einer Wasser- le. Während der Steigerung der renden Spannung erfolgt anfangs :inen Reströmen (s. u.) beruhen- geringer Stromdurchgang. Trägt Koordinatensystem die angelegten ı als Abszissen, die zugehörigen n als Ordinaten ein, so erhält man

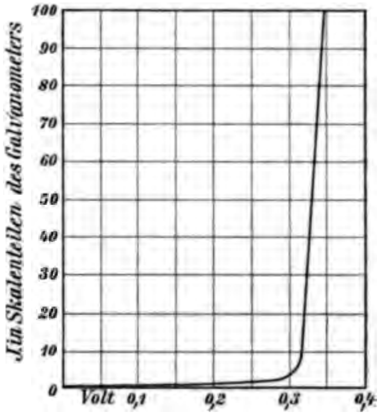


Fig. 58.

ıspannungskurve, welche im Augenblick, in dem der zur Entladung ıen Ions erforderliche Spannungssprung an der Platinspitze erreicht ıach oben umbiegt, einen „Knickpunkt" zeigt. Als Beispiel kann ɔenstehender Fig. 58 verzeichnete Stromspannungskurve[2]) für eine $'O_3$-Lösung dienen, welche durch freie Salpetersäure 1,0-normal ist. zungspunkt liegt hier bei 0,31 Volt, wenn die Spitze Kathode ist: ıtential der Sauerstoffelektrode —1,08 Volt ist, liegt das Potential le im Augenblick des stark werdenden, hier auf Entladung von $Ag^{\cdot}$ ı Stromdurchgangs bei —0,77 Volt. Streng genommen zeigt das Ein- s Knickpunktes stets nur das Hervortreten eines neuen Elektroden- ın, lehrt aber nichts darüber, welches dieser Vorgang ist. Das Ver- : also — übrigens gleich dem vorerwähnten — nur dann sicheren wenn man die bei eintretendem Stromdurchgang an der Elektrode auf- Stoffe auch analytisch nachweisen kann.

lilfe seiner Messungen stellte Le Blanc die wichtige Tatsache fest, 'otential, welches zur Abscheidung eines Stoffes, z. B. eines aus einer gegebenen Lösung mindestens erforderlich ist, :hen Betrag hat wie das Potential, welches dieses Metall sung gegenüber von selbst annimmt. So ergibt sich z. B., daß kathode bei eben beginnendem Stromdurchgang in n-$CdSO_4$-Lösung

ıchr. Elektroch. 4, 355, 373, 397 (1898).
losɛ, Zeitschr. Elektroch. 5, 155 (1899).

das Potential + 0,439 Volt zeigt, während *Cd* in n-$CdSO_4$ auch + 0,439 gibt, d. h. daß eine Elektrode, an welcher Kadmium aus n-$CdSO_4$-Lösung geschieden werden soll, mindestens auf das Potential gebracht werden welches Kadmium gegen seine normale Sulfatlösung aufweist.

Da die Zersetzungsspannung für eine normale Kadmiumsulfatlösung an pl nierter Anode nach JAHN 2,25 Volt beträgt, war zu der mit der kathodisc Kadmiumabscheidung verbundenen anodischen Sauerstoffentwicklung bei J Versuchen ein Potential von —1,81 Volt erforderlich. Das wird nun aber o bar an der Anode unter gleichen Umständen immer wieder gebraucht, auch die Sulfate bzw. die ebenfalls Sauerstoff entwickelnden Nitrate anderer Met als Kadmium zur Elektrolyse gelangen. Wenn also zu diesem Betrage die tentiale anderer Metalle gegen ihre Normalsulfatlösung addiert werden, so m man die Zersetzungsspannungen dieser Lösungen berechnen können. Wie weit möglich ist, zeigt folgende, unter Benutzung der Jahnschen Werte zusammengest Übersicht, in welcher ε_h das aus der Tabelle auf S. 116 entnommene Me potential und Z die Zersetzungsspannung bezeichnet:

	ε_h	Z ber.	Z beob.
n-$ZnSO_4$	+ 0,80	2,61	2,55 Volt
n-$Pb(NO_3)_2$	+ 0,15	1,96	1,96 „
n-$CuSO_4$	+ 0,308	1,50	1,49 „
n-$AgNO_3$	—0,771	1,04	1,04 „

Die Ergebnisse LE BLANCs lassen sich auch so aussprechen, daß zur Elekt lyse der Lösung eines Salzes eine indifferente, etwa aus Platin bestehende, Kath mindestens auf dasjenige Potential von außen her gebracht werden muß, welch der an der Kathode abzuscheidende Stoff gegen die Lösung besitzt, und zugle eine indifferente Anode mindestens auf das Potential des an ihr auftreten Stoffes gegen die Lösung; die Summe dieser Elektrodenpotentiale gibt die Z setzungsspannung. Beide Elektrodenvorgänge sind voneinander ganz unabhängig müssen nur immer im gleichen Umfange und zur gleichen Zeit in nach FARAD Gesetz bestimmten Mengen vor sich gehen. Soll z. B. eine n-$ZnCl_2$-Lö unter Chlorentwicklung elektrolysiert werden, so muß also an der Kathode m destens das Potential $Zn \mid n$-$ZnCl_2$ + 0,80 Volt, an der Anode das Potent $Cl_2 \mid n$-$ZnCl_2$ —1,36 Volt herrschen, damit Elektrolyse stattfinden kann. Wür man aber eine n-ZnJ_2-Lösung anwenden, so würde sich nur das an der Ano erforderliche Potential auf den Wert $J_2 \mid n$-ZnJ_2 vermindern.

Die Übereinstimmung des zur Abscheidung eines Stoffes erforderlichen P tentials mit dessen Eigenpotential bestätigt die Voraussetzung, unter welcher NE die quantitativen Beziehungen des letzteren abgeleitet hat: daß nämlich das Eig potential einer Elektrode einem vollkommen umkehrbar, reversibel, verlaufend Vorgange entspricht. Die Gesetze der Beziehungen eines Elektrodenpotentials den äußeren Bedingungen (Temperatur, Ionenkonzentration) sind unabhängig der Richtung, in welcher der für das Elektrodenpotential bestimmende Vorgang läuft: auch die zur elektrolytischen Abscheidung der Stoffe erforderlichen Potent werden daher der Nernstschen Formel gehorchen. Die Nernstsche Theo umfaßt somit nicht nur die Erscheinungen der galvanischen Stro erzeugung sondern auch diejenigen der Elektrolyse.

Aus der Formel für ein Metallpotential

$$+\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{n} \log \frac{P}{p}$$

ergibt sich dann z. B., daß das zur Abscheidung eines Metalles aus seiner Lösu erforderliche Potential der Kathode um so positiver sein muß, je geringer d Konzentration seiner Ionen an der Elektrode ist. Es ist also ein höhen

odenpotential notwendig, wenn Silber aus seiner Cyankaliumlösung, als wenn s der Nitratlösung abgeschieden werden soll[1]). Oder es folgt aus der el des Chlorpotentials

$$-\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k\,c_{Cl_2}}{(c_{Cl'})^2} \quad ,$$

ein um so weniger negatives Anodenpotential nötig ist, je geringer die Konration des freien Chlors an der Anode bleiben soll, bzw. ein um so negaes, je geringer die Cl'-Konzentration in der die Anode umgebenden Lösung ist.

Verbindet man eine Elektrode mit einem Pol einer Stromquelle, führt ihr von außen elektrische Ladungen zu, so bezeichnet man dies als ein Polaeren der Elektrode: eine Elektrode wird kathodisch polarisiert, wenn sie ive, anodisch polarisiert, wenn sie positive Ladungen von außen zugeführt t. Kathodisches Polarisieren verändert also den Spannungsunterschied zwischen rode und Lösung in dem Sinne, daß die Elektrode gegen die Lösung stärker ativ, die Lösung gegen die Elektrode stärker positiv geladen erscheint. Da nun dem Betrag dieses Spannungsunterschiedes, dem Potential der Elektrode, Vorzeichen der Ladungsart der Lösung geben, so macht kathodisches Polaren einer Elektrode (im Sinne dieser Bezeichnungsweise) deren Potential posier. Entsprechend ergibt sich, daß anodisches Polarisieren einer Elektrode ren Potential negativer macht.

Taucht ein Metall in seine Lösung, der gegenüber es sich negativ lädt, so scht elektrisches Gleichgewicht zwischen beiden, wenn ihr Spannungsunterschied n Betrag besitzt:

$$+\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{P}{p} \quad .$$

rd die Elektrode jetzt ein wenig über diesen Betrag hinaus kathodisch polaiert, so muß der dadurch bewirkten Gleichgewichtsstörung auch in der Lösung e Veränderung entsprechen, welche ihrerseits den Betrag des Potentials posier machen würde. Das kann (bei konstanter Temperatur) nur durch eine rminderung von p geschehen. Diese ist möglich durch den Vorgang

$$M^{n\oplus} + n\ominus \rightarrow M \quad .$$

ieser vollzieht sich daher. Es erfolgt durch ihn Stromdurchtritt unter Metallscheidung so lange, bis p dauernd denjenigen Wert erreicht hat, welcher dem r Elektrode aufgezwungenen Potential entspricht. Herrscht wieder Gleichgewicht, fällt die Ursache des Stromflusses fort; es ist also genau beim Eigenpotential er Elektrode durch sie noch kein Stromdurchgang möglich, sondern dieses uß hierzu durch Polarisierung erst ein wenig überschritten werden.

Würde nun die gedachte Metallelektrode über ihr Eigenpotential hinaus nodisch polarisiert, so macht, wie oben gesagt, diese Gleichgewichtsstörung s Potential der Elektrode negativer. Es wird dadurch eine Veränderung in der grenzenden Lösung bewirkt, welche ebenfalls diese der Elektrode gegenüber eniger positiv machen würde. Dies kann hier nur durch eine Steigerung von p schehen. Das ist sehr oft möglich, wenn die Anode eine lösliche ist, durch en Vorgang

$$M + n\oplus \rightarrow M^{n\oplus} \quad .$$

ieser tritt dann ein und bewirkt Übertritt des Stromes in die Lösung, dadurch aß er aus der Anode Metallionen erzeugt und in diese überführt. Dies geschieht ederum so lange, bis p an der Anode dauernd auf den Betrag des angelegten otentials gelangt ist.

[1] Vergleiche oben S. 107 und 117.

Diese Betrachtungen lassen sich leicht auch auf den Fall übertragen, da beim Gleichgewichtspotential das Metall positiv und die Lösung negativ ist. Dem dann vermindert eine kleine kathodische Polarisierung über das Gleichgewichtspotential

$$\varepsilon = -\frac{0{,}0002\ T}{m}\log\frac{P}{p}$$

die Spannungsdifferenz zwischen Elektrode und Lösung, sucht also letztere weniger negativ zu machen, d. h. wiederum p zu verkleinern und anodische Polarisierung wirkt im entgegengesetzten Sinne.

Es gibt nun aber Metallelektroden, welche keine Kationen aus sich heraus in Lösung zu senden vermögen. An einer solchen unlöslichen Elektrode kann ein Halogen in der Lösung eines seiner Salze im freien Zustande bestehen: nehmen wir das Vorhandensein eines Halogens an der Elektrode an, so entspricht das Potential

$$-\varepsilon = -\frac{0{,}0002\ T}{2}\log\frac{k c_{X_2}}{(c_{X'})^2}$$

dem Gleichgewicht. Polarisiert man eine solche Elektrode ein wenig anodisch über ihr Eigenpotential hinaus, so wird dies einen Vorgang zur Folge haben, welcher auch seinerseits jenes Potential negativer machen würde, d. h. welcher $c_{X'}$ vermindern und c_{X_2} erhöhen würde. Ein solcher Vorgang ist der der Abscheidung des freien Halogens nach

$$2X' + 2\oplus \rightarrow X_2\ .$$

Dieser kann stattfinden und führt wiederum positive Ladungen in die Lösung über, solange deren Eigenpotential noch positiver wäre, als dasjenige, welches man von außen der Anode erteilt.

Umgekehrt muß kathodische Polarisierung die gedachte Halogenelektrode positiver machen, d. h. c_{X_2} muß dadurch kleiner, $c_{X'}$ größer werden, was nach dem Vorgang

$$X_2 + 2\ominus \rightarrow 2X'$$

möglich ist.

Es entsprechen sich also einerseits Verschwinden von Kationen und Bildung von Anionen als Reduktionsvorgänge an der Kathode, und andererseits Entstehung von Kationen und Verschwinden von Anionen als Oxydationsvorgänge an der Anode.

Diese an der Hand der Nernstschen Theorie sich ergebende Betrachtungsweise elektrochemischer Vorgänge ist eine sehr einfache und einheitliche und wird im folgenden stets benutzt werden.

3. Die Beziehungen der Elektrodenpotentiale zu Stromstärke und Stromdichte.

Betrachten wir von allen möglichen primären Elektrodenvorgängen denjenigen der Abscheidung metallischer Kationen als Typus solcher Vorgänge etwas näher. Die Metallabscheidung erfolgt, wie wir sahen, wenn der Kathode ein etwas positiveres Potential von außen aufgezwungen wird, als ihrem Eigenpotential entspräche. Die Stärke des dabei durch die Elektrode in die Lösung tretenden Stromes ist durch die in der Zeiteinheit übertretende Ionenmenge, also durch den an der Elektrode eintretenden Konzentrationsabfall, und dieser wieder durch die Entfernung des Kathodenpotentials vom Eigenpotential der Kathode gegeben. Da nun das Elektrodenpotential sich mit dem Logarithmus von p ändert, bedeutet eine kleine Änderung des Potentials schon eine verhältnismäßig sehr bedeutende Veränderung der Ionenkonzentration. Es wird also schon eine kleine kathodisch

sierung eine erhebliche Stromstärke veranlassen. Durch diese werden der e Elektrode angrenzenden Lösung reichlich Metallionen entzogen, während eichzeitig vom Strome an die Kathode durch Wanderung überführten Metall- immer nur einen Teil der niedergeschlagenen Ionen wieder ersetzen. Da- i würde die Lösung an der Kathode sich rasch verdünnen und dem Strom egebener Zeit immer weniger Metallionen bieten in einer Konzentration, he über der dem angelegten Potential entsprechenden liegt. Dadurch muß Stromstärke sinken, und sie müßte nach kurzer Zeit auf Null herabgehen, n die durch den Stromdurchgang dicht an der Elektrode erzeugte Konzentra- sverminderung hier aufrecht erhalten bliebe. Da aber in der ganzen übrigen ung dieselbe höhere Konzentration herrscht wie sie vor der Elektrolyse auch der Kathode vorhanden war, so besteht nach der stromdurchflossenen Elek- le hin ein Konzentrationsgefälle, welches durch Diffusion die dort eintretenden nzentrationsänderungen wieder auszugleichen strebt. Anfangs ist dieses Kon- trationsgefälle sehr groß, wenn noch unweit der Elektrode unveränderte Lösung handen ist, bald aber wird dasselbe immer kleiner, wenn auch die weitere gebung der Elektrode durch Abgabe der fraglichen Ionen nach der Elektrode immer mehr an ihnen verarmt. Daher wird die Stromstärke in dem gedachten le anfangs schnell, allmählich immer langsamer auf einen immer kleineren trag abnehmen. Schließlich wird bei einem gegebenen Kathodenpotential ein tionärer Zustand eintreten. Bei diesem gleicht die an die Kathode heran- undierende Ionenmenge in jedem Augenblicke die Konzentrationsverluste wieder i, welche bei der dann herrschenden Stromstärke an der Kathode durch die ferenz zwischen den vom Strome im gleichen Augenblick hier entladenen und her überführten Ionenmengen entstehen. Die Stromstärke, welche in diesem tionären Zustande herrscht, entspricht derjenigen Menge von Metallionen, welche der Zeiteinheit an der Kathode die dem angelegten Potential entsprechende enkonzentration vermehren würde, im nächsten Augenblick also entladen wird. r Betrag dieser schließlich verbleibenden Stromstärke läßt sich nach den fusionsgesetzen für solche Bedingungen finden, bei denen keine die Diffusion renden Flüssigkeitsströmungen eintreten[1]). Je größer die Geschwindigkeit der fusion, d. h. die in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt diffundierende Sub- nzmenge ist, je größer also der Querschnitt und der zu beiden Seiten des erschnitts herrschende Konzentrationsunterschied und die Diffusionsfähigkeit weglichkeit) der fraglichen Ionen sind, um so größer ist die schließlich ver- ibende Stromstärke. Unterstützt man die Diffusion durch Temperatursteigerung er durch Flüssigkeitsströmungen infolge von Dichteunterschieden in der Flüssig- it oder durch künstliche Bewegung des Elektrolyten, so steigert man bei kon- nt gehaltenem Potential stets die Stromstärke und zwar meist sehr erheblich, il die Diffusion, zumal bei niederer Temperatur, ein sehr langsamer Vorgang ist.

Mit immer lebhafterer Bewegung des Elektrolyten wächst die Stromstärke, mit werden aber auch die unmittelbar an der Elektrode eintretenden Ver- mungserscheinungen stärkere; deshalb vermag auch die gründlichste Bewegung s Elektrolyten niemals vollständig dessen Konzentration auch unmittelbar an er Elektrode aufrecht zu erhalten, sobald diese eine äußere Polarisierung er- ltn, sondern es wird hier, wenn auch in sehr dünner Schicht, stets eine geringere nzentration als im übrigen Elektrolyten herrschen[2]). Dieser wird das Elektro- enpotential während der Elektrolyse entsprechen. Dasselbe wird also dem igenpotential der Elektrode gegen die Lösung um so näher kommen, je geringer ie Stromstärke ist, ihm aber genau gleichen erst bei unendlich kleiner Strom- tärke. Entsprechend den schon oben gemachten Feststellungen ist also das Eigenpotential einer Elektrode der Mindestbetrag, von welchem an eine an ihr

[1]) Vgl. F. G. COTTRELL, Zeitschr. phys. Ch. 42, 385 (1903).
[2]) Vgl. E. BRUNNER, Zeitschr. phys. Ch. 47, 56 (1904).

dauernden Stromdurchgang bewirkende Polarisierung möglich ist. Überschreitet man andererseits bei der Polarisierung einer Elektrode deren Eigenpotential allmählich immer mehr, so sind die zu erzielenden Stromstärken keine beliebig großen, sondern sie hängen — auch bei lebhafter Bewegung des Elektrolyten — vom Elektrodenpotential ab und steigen, wie es die oben gepflogenen Überlegungen lehren, rasch und zwar etwa im Sinne einer logarithmischen Funktion (vgl. Fig. 58) mit dem Elektrodenpotential an.

Schickt man eine konstante Stromstärke durch eine Elektrode, so wird nach dem oben Gesagten deren Potential sehr verschiedene Werte annehmen können, je nachdem die Versuchsbedingungen das Eintreten größerer oder geringerer Verarmung in der weiteren Umgebung der Elektrode gestatten; bei lebhafter Bewegung des Elektrolyten wird für sonst gegebene Bedingungen der kleinste Potentialwert vorliegen. Der den Versuchsbedingungen entsprechende Potentialwert wird nicht sofort bei Beginn der Elektrolyse erreicht, sondern es bedarf hierzu einer meist kurzen Zeit, damit in dem Gegenspiel zwischen Ionenverbrauch an der Elektrode und Ionennachlieferung nach der Elektrode ein stationärer Zustand erreicht wird. Dieser Zustand besteht, wie wir sahen, darin, daß dicht an der Elektrode eine verhältnismäßig verdünnte Lösungsschicht vorliegt. Da die Stromstärke die in der Zeiteinheit abgeschiedenen Ionenmengen bestimmt und durch Überführung immer nur ein bestimmter Bruchteil derselben in der gleichen Zeit vom Strome an die Elektrode ersetzt wird, ist die dicht an dieser sich einstellende Konzentrationsverminderung um so größer, je höher die Stromstärke ist. Eine gegebene Stromstärke bewirkt aber eine um so größere Verdünnung, je kleiner die Elektrodenfläche ist, aus welcher der Strom austritt, je größere Stromdichte also an der Elektrode herrscht. Der unmittelbar an einer stromdurchflossenen Elektrode dauernd herrschende osmotische Druck der hier zur Abscheidung gelangenden Ionen ist also eine Funktion der Stromdichte, und kann allgemein durch den Ausdruck $p[1 - af(D)]$ wiedergegeben werden, wo $f(D)$ eine Funktion der Stromdichte und a ein von den Versuchsbedingungen bestimmter Proportionalitätsfaktor ist. Bei konstanter Elektrodengröße kann natürlich statt der Stromdichte die Stromstärke gesetzt werden. Das Potential einer stromdurchflossenen Elektrode, an welcher etwa Metallabscheidung mit der Stromdichte D stattfindet, kann also durch

$$+\varepsilon = \frac{0{,}0002\, T}{n} \log \frac{P}{p[1 - af(D)]}$$

ausgedrückt werden. Was von einer Elektrode gilt, bezieht sich natürlich auch auf die Gegenelektrode; es folgt also, daß die Polarisationsspannung von der Stromdichte an den Elektroden und der Bewegung des Elektrolyten abhängt; da aber diese Einflüsse im Logarithmus stehen, werden sie keine verhältnismäßig großen Änderungen der Polarisationsspannung bewirken. Deren Abhängigkeit vom Logarithmus der Stromstärke hat JAHN[1]) für die Elektrolyse von Schwefelsäure- und Alkalisulfatlösungen experimentell erwiesen.

Bei der praktischen Ausführung von Elektrolysen verfährt man in der Weise, daß man eine über der Zersetzungsspannung des Elektrolyten liegende Klemmenspannung an die Elektroden der Zelle von einer äußeren Stromquelle aus anlegt. Dann wird im ersten Augenblick die Differenz beider Spannungen zur Überwindung des Elektrolytwiderstandes verfügbar sein und mit diesem die Stromstärke bestimmen. Letztere führt zu einer ihr entsprechenden Steigerung der Polarisationsspannung. Dadurch geht, wenn man die Klemmenspannung unverändert hält, allmählich die Stromstärke zurück, und damit werden auch die weiteren Änderungen der Polarisationsspannungen geringer, bis schließlich ein stationärer Zustand

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 26, 408 (1898).

. Um mit konstanter Stromstärke zu arbeiten, muß man also durch Er- ; der Klemmenspannung den Änderungen der Polarisationsspannung folgen. nan ein bestimmtes Potential an einer gegebenen stromdurchflossenen ›de aufrecht erhalten, so wird man das erreichen, indem man die Strom- , bzw. Stromdichte, aufsucht, welche diesem Potential entspricht. Dann ist otential der Gegenelektrode außer durch den sich an ihr abspielenden Vor- durch jene Stromstärke bedingt und kann willkürlich nur noch durch Ände- der Oberflächengröße der Gegenelektrode, also durch Änderung der Strom- : an ihr, beeinflußt werden. Oft betreibt man eine Elektrolyse nur des ›den- oder nur des Anodenvorganges wegen; dann stellt man ihren Verlauf in bestimmtes Kathoden- oder Anodenpotential ein.

Für die Beurteilung des Verlaufes elektrolytischer Vorgänge ist es von großer ntung, das an einer stromdurchflossenen Elektrode herrschende Potential un- lbar zu bestimmen. Würde man hierzu das Verbindungsrohr der Bezugs- rode im Elektrolyten in eine endliche Entfernung von der Elektrode bringen, ı Potential man unter Stromdurchgang bestimmen will, so würde man nicht nur ipannungssprung zwischen ihr und dem unmittelbar angrenzenden Elektrolyten n, sondern zugeich auch das im Elektrolyten zwischen der zu untersuchenden rode und der Einmündung der Bezugselektrode durch den Elektrolytwiderstand gte Spannungsgefälle JW. Man muß daher entweder die Einrichtung so n, daß man diesen Betrag genau in Rechnung setzen kann[1]), oder zweck- ger so, daß er verschwindet, daß man nämlich die Mündung des zur Ver- selektrode führenden Verbindungsrohres möglichst dicht auf die Elektroden- : bringt, an der man das Potential messen will. F. Haber[2]) zieht zu diesem te, einem Vorschlage H. Luggins folgend, das Ende des Heberrohres einer selektrode zu einem gebogenen kapillaren Faden aus, dessen Mündung sehr an die zu messende Elektrode anzulegen ist. Nicht so genau, aber für viele Fälle ausreichend und be- er in der Handhabung ist es, an der Rückwand der ode auf den Rand einer Durchbohrung derselben lündung eines rechtwinklig nach oben gebogenen ›hres aufzukitten[3]) oder aufzuschmelzen[4]) und in n nach oben gerichteten Teil das Anschlußrohr der selektrode einzutauchen. Die Anordnung für eine ıch unter Messung des Potentials an einer Elektrode zuführende Elektrolyse ist durch Fig. 59 angedeutet; r Elektrode A soll während Stromdurchganges das ıtial gemessen werden, während der Rührer R überall lektrolyten möglichst gleichmäßige Konzentration auf- : erhält. Eine Vorrichtung, um eine entsprechende rsuchungsweise auch für Elektrolysen im technischen ibetriebe anzuwenden, ist noch nicht gefunden. Ihre Ausarbeitung wäre großer Bedeutung.

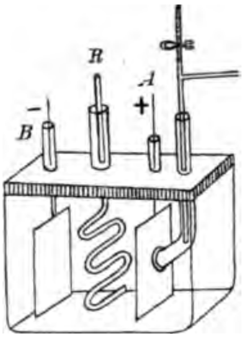


Fig. 59.

Mangels einer solchen Methode hat sich der Gebrauch eingebürgert, anstatt während einer Elektrolyse an einer Elektrode herrschenden Potentials die : diesem so eng zusammenhängende Stromdichte an dieser Elektrode zur nzeichnung der Arbeitsbedingungen anzugeben. Man bezeichnet die an der thode herrschende Stromdichte mit D_K, die an der Anode mit D_A und mißt t in Ampere auf 1 qcm. Man tut aber gut, sich gegenwärtig zu halten, daß eser Ersatz der primär für Elektrodenvorgänge maßgebenden Größe des Elek-

[1]) Vgl. E. Wehrlin, Zeitschr. Elektroch. 3, 450 (1897) und 6, 409 (1900).
[2]) Zeitschr. phys. Ch. 32, 207 (1900).
[3]) F. Haber, Zeitschr. Elektroch. 4, 507 (1898).
[4]) F. Foerster und E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 8, 525 (1902).

trodenpotentials durch eine andere von ihr, und zwar gar nicht in einfacher Weise abhängige Größe nur ein Notbehelf ist. Kann man doch z. B. bei derselben Stromdichte je nach der Lebhaftigkeit der Bewegung des Elektrolyten ganz verschiedene Potentiale an einer gegebenen Elektrode erhalten.

4. Geschwindigkeit elektrolytischer Vorgänge.

Es wurde oben erörtert, daß eine Polarisierung einer Elektrode über deren Eigenpotential hinaus einen starken Stromdurchgang veranlassen muß. Das kann aber nur eintreten unter der Voraussetzung, daß dem Zustandekommen der der Potentialverschiebung entsprechenden Konzentrationsverschiebung keine Hindernisse entgegenstehen. Es soll nun untersucht werden, ob diese Voraussetzung immer zutrifft, und welche Folgen es hat, wenn sie nicht gilt.

Offenbar kommt die genannte Voraussetzung darauf hinaus, daß der elektrolytische Vorgang — denken wir wieder an die Abscheidung von Metallen, z. B. Kadmium — unendlich schnell sich vollzieht. Dieser Vorgang besteht nun aus mindestens zwei Teilvorgängen: es ist nach $Cd^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Cd$ das Metall abzuscheiden, und das dadurch in der Lösung gestörte Gleichgewicht $CdSO_4 \leftrightarrows Cd^{\cdot\cdot} + SO_4''$ zugunsten von $Cd^{\cdot\cdot}$ wieder herzustellen.

Daß die Entladung der vorhandenen Ionen anders als mit unmeßbar großer Geschwindigkeit vor sich geht, hat man zurzeit keinen Anlaß, zu vermuten[1]). Anders dagegen ist es mit der Nachbildungsgeschwindigkeit von Ionen aus undissoziierten Molekeln oder aus komplexen Ionen. Daß diese unter Umständen meßbare Zeit in Anspruch nehmen kann, scheinen Versuche von M. Le Blanc und K. Schick[2]) darzutun, bei welchen diese eine Kaliumkupfercyanürlösung zwischen Kupferelektroden elektrolysierten mit Wechselströmen von verschiedener Wechselzahl in der Minute. Bei Gegenwart von überschüssigem Cyankali gibt der genannte Elektrolyt an der Kathode nur Wasserstoff, da dann im Gleichgewicht $CuCy_2' \rightleftarrows Cu^{\cdot} + 2\,Cy_2'$ bzw. dem analogen Gleichgewicht noch komplexerer Anionen so wenig $Cu^{\cdot}$ vorhanden sind, daß die $H^{\cdot}$-Entladung leichter als die $Cu^{\cdot}$-Entladung erfolgt. An der Anode geht Kupfer als $Cu^{\cdot}$ in Lösung; diese $Cu^{\cdot}$ begeben sich dann mit den Cy' in das genannte Gleichgewicht. Ist dieser Vorgang vollzogen, so wird, wenn beim Stromwechsel die Anode Kathode wird, kein Kupfer wieder abgeschieden, sondern nur Wasserstoff; ist das $Cu^{\cdot}$ aber noch nicht oder noch nicht vollständig mit Cy' ins Gleichgewicht getreten, so wird es im Augenblick der kathodischen Polarisierung wieder abgeschieden, die Gewichtsabnahme der Kupferelektrode muß kleiner sein als derjenigen Strommenge entspricht, mit welcher sie anodisch polarisiert wurde. Tatsächlich ergab sich, daß bei wenigen Tausend Wechseln in der Minute das Kupfer fast genau der Strommenge entsprechend in Lösung ging, während bei 20000 bis 40000 Wechseln die gelöste Kupfermenge viel kleiner war. Jetzt ist also, wie man annehmen darf, die Zeit eines Stromwechsels zu klein, als daß das vom vorangehenden Stromstoß in Lösung geführte $Cu^{\cdot}$ hier mit den Cy' ganz in das Gleichgewicht getreten wäre. Umgekehrt wird natürlich auch die Nachlieferung von $Cu^{\cdot}$ aus $CuCy_2'$ Zeit brauchen, wenn jene, wie es bei kleinem Cyankaliüberschuß der Fall ist, an der Kathode entladen werden[3]).

---

[1]) Vgl. W. Nernst, Zeitschr. phys. Ch. 40, 52 (1902).

[2]) Zeitschr. phys. Ch. 46, 213, Zeitschr. Elektroch. 9, 636 (1903).

[3]) Folgt man den wichtigen Überlegungen von F. Haber (Fußnote S. 107), nach denen die oft sehr kleinen, mit hoch komplexen Ionen im Gleichgewicht befindlichen Metallionenkonzentrationen nicht unmittelbar potentialbestimmend sein können, so darf man diese auch umgekehrt nicht als das Material für die elektrolytische Metallabscheidung aus solchen Lösungen ansehen. Wie aber nach Haber das Potential von Metallen in hoch komplexen Salzen durch die komplexen Ionen selbst bestimmt wird, so darf man auch annehmen, daß die elektrolytische Abscheidung des Metalles unmittelbar aus den komplexen Ionen erfolgt, in obigem Falle z. B.

Findet nun in einem Fall die Nachlieferung der an einer Elektrode verichten Ionen nur langsam statt, so wird offenbar bei einer bestimmten Polarung in der Zeiteinheit von diesen Ionen eine kleinere Anzahl zur Entladung men, als wenn diese Nachlieferung momentan verliefe, es wird also durch Langsamkeit des Teilvorganges auch der an sich momentan verlaufende Entngsvorgang verzögert, da die Materiallieferung für ihn verlangsamt wird. Es d also die auf der Geschwindigkeit, mit welcher Ionen sich entladen, beruhender omstärke bei gegebenem Potential kleiner werden, wenn nur ein für den ktrodenvorgang mitbestimmender Teilvorgang langsam verläuft, bzw. wird dann er bestimmten Stromstärke ein höheres Potential entsprechen müssen, als es r Fall wäre, wenn auch alle Teilvorgänge äußerst rasch verliefen. Verzögerte mische Nachlieferung von Ionen wirkt also in demselben Sinne wie verzögerte echanische Nachlieferung durch langsame Diffusion.

Von der Richtigkeit der letzteren Schlüsse bezüglich Stromstärke und Potential erzeugt man sich auch durch folgende, sehr übersichtliche Betrachtungsweise n BERTHOLLET und W. NERNST[1]). Für die Geschwindigkeit chemischer Reaken kann man ähnlich dem für die in einem Stromkreise herrschende Stromrke maßgebenden Ohmschen Gesetz die folgende Beziehung aufstellen:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Triebkraft der Reaktion}}{\text{Reaktionswiderstand}} .$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit, also die in der Zeiteinheit durch einen cheischen Vorgang umgesetzte Substanzmenge, ist danach um so größer, je höher e Triebkraft des reagierenden Systems, die Änderung der freien Energie bei m Vorgange ist, und je kleiner die der Betätigung dieser Triebkraft entgegenehenden Reaktionswiderstände sind.

Die Natur des Reaktionswiderstandes kennen wir zurzeit ebensowenig wie B. die des elektrischen Widerstandes von Metallen, doch wissen wir, daß die ter diesem Worte zusammengefaßten Einflüsse oft so mächtig sind, daß sie ein stem von solcher Reaktionsfähigkeit wie z. B. Wasserstoff und Sauerstoff bei mmertemperatur im Knallgase reaktionslos machen, ganz so wie z. B. ein galnisches Element, welches ohne Schließungskreis ist und nur von Luft umgeben t, stromlos bleibt, da deren Leitungswiderstand sehr groß ist. Die Reaktionsiderstände werden stets durch Temperatursteigerung stark vermindert und können urch die Gegenwart gewisser Stoffe — im obigen Falle z. B. durch Platinschwarz — bald sehr vermindert, bald auch erhöht werden. Diese Wirkungen nd die oben schon erwähnten katalytischen Beeinflussungen chemischer Vorgänge.

Da die Geschwindigkeit elektrochemischer Vorgänge und die Stromstärke sich gegenseitig bedingen, so wird diese für einen bestimmten Vorgang bei gegebener Triebkraft, welche hier dem Abstande des Potentials der polarisierten Elektrode vom Gleichgewichtspotential dieser Elektrode entspricht, um so kleiner ein, je größer die Reaktionswiderstände sind; bzw. eine bestimmte Stromstärke wird eine um so stärkere Polarisierung einer Elektrode erfordern, je größere Reaktionswiderstände dem an ihr durchzuführenden chemischen Vorgange entgegenstehen.

Zur Erläuterung dieser Verhältnisse können folgende Angaben[2]) dienen; sie beziehen sich gerade auf die soeben erörterten Cyanidlösungen und zeigen, wie

---

im Sinne der Gleichung: $CuCy_2' + \ominus \rightarrow Cu + 2\,Cy'$. Ein derartiger Vorgang kann zu seiner Vollendung einer gewissen Zeit bedürfen, und muß sich in seinem Verlaufe ganz so gestalten, als ob die Kupferabscheidung so verliefe, daß aus $CuCy_2'$ zunächst $Cu^{\cdot}$ mit beschränkter Geschwindigkeit gebildet, und dann momentan entladen würden.

[1]) Theoret. Chemie, 4. Aufl. S. 656. W. OSTWALD, Lehrb. d. allgem. Chem. II (2). S. 200.

[2]) Nach Bestimmungen von G. COFFETTI und von F. SPITZER im Dresdener Laboratorium.

viel stärkere kathodische Polarisierungen hier zum Stromdurchgang, zur Metallabscheidung erforderlich sind, als in den Lösungen einfacher Salze, wo kein Verzögerung in der Nachlieferung der Ionen anzunehmen ist:

Stromdichte	Kathodenpotentiale in			
	Kupferlösungen		Zinklösungen	
	n-$CuSO_4$	$\frac{1}{10}$-molar K_2CuCy_3	n-$ZnSO_4$	$\frac{1}{10}$-molar K_2ZnCy_4
0 (Gleichgewichtspotential)	−0,302 Volt	+0,610 Volt	+0,795 Volt	+1,033 Volt
0,001 Amp/qcm	−0,25 „	+0,77 „	+0,84 „	+1,12 „
0,003 Amp/qcm	−0,23 „	+1,11 „	+0,86 „	+1,25 „

Man sieht, wie die zur Zinkabscheidung, noch mehr die zur Kupferabscheidung erforderlichen Kathodenpotentiale in Cyanidlösungen bei steigender Stromdichte sich von den Gleichgewichtspotentialen viel weiter entfernen als in Sulfatlösungen. Dabei findet die Abscheidung von Kupfer und Zink aus jenen Lösungen nur mit 60 bis 70 %, aus diesen aber mit fast 100 % statt; es ist also in Wirklichkeit dort die Stromdichte, mit der die Metallabscheidung sich vollzieht, noch geringer als die angegebene. Eine unter diesen Gesichtspunkten durchgeführte systematische Untersuchung der Metallabscheidung aus ihren Komplexsalzlösungen fehlt noch gänzlich.

Ihrer Natur nach vielleicht verschieden von den auf chemischen Reaktionswiderständen oder auf der Langsamkeit der Diffusion beruhenden Potentialsteigerungen sind die merkwürdigen Erscheinungen, welche bei der Elektrolyse an gasentwickelnden Elektroden oft sehr viel höhere Potentiale für einen Vorgang sich ausbilden lassen, als man nach dessen Eigenpotential erwarten sollte. Im folgenden Kapitel wird hiervon mehr die Rede sein.

5. Elektrolyse bei Anwesenheit verschiedener Kationen oder Anionen.

Bisher wurde bei den Betrachtungen über die Elektrolysenpotentiale nur das Vorhandensein einer Art von Kationen bzw. Anionen angenommen. Dieser Fall läßt sich streng genommen in wässeriger Lösung nie ganz verwirklichen, da stets neben den Ionen der gelösten Stoffe mindestens diejenigen des Wassers vorhanden sind. Betrachten wir nun den Fall, daß die gleichzeitig anwesenden Ionen in nicht allzu verschiedener Konzentration vorliegen, daß mehrere Metallsalze in der Lösung zugegen sind. Wird jetzt eine von Null an steigende Spannung zwischen den Elektroden erzeugt, so wird Stromdurchgang erfolgen, sobald an jeder Elektrode dasjenige Potential erreicht ist, bei welchem das leichtest abscheidbare der vorhandenen Ionen entladen werden kann. Wären z. B. Zinkchlorid und Kadmiumsulfat gleichzeitig der Lösung zugesetzt worden, so sind, wie die Spannungsreihe lehrt, von den Kationen die des Kadmiums die leichter entladbaren, während, wie aus der von Le Blanc gemachten Beobachtung, daß stets das Chlorid eines Metalles eine geringere Zersetzungsspannung erfordert als das Sulfat, folgt, die zur Chlorabscheidung notwendige anodische Arbeit geringer ist als die zur Sauerstoffentwicklung aus Sulfatlösungen. Es wird also Elektrolyse beginnen, sobald an der Kathode das Kadmiumpotential, an der Anode das Chlorpotential erreicht ist, und sie wird Kadmium und Chlor liefern.

Dies Beispiel erläutert auch wiederholt den großen Unterschied zwischen Stromleitung und Elektrolyse. An ersterer nehmen alle vorhandenen Ionenarten nach Maßgabe ihrer Konzentration und Beweglichkeit teil, an letzterer aber nur eine gewisse, nach den Potentialverhältnissen sich ergebende Auswahl. Trotzdem

›ben besprochenen Beispiel sowohl $Zn^{\cdot\cdot}$ wie $Cd^{\cdot\cdot}$ nach der Kathode, $'$ wie SO_4'' nach der Anode wandern, unterliegen zunächst nur die Cl' der elektrolytischen Abscheidung.

wie angenommen, diese beiden Ionenarten in nicht zu geringer Kon- vorhanden, so wird zumal bei hinreichender Bewegung der Lösung größerer Stromstärke ihre Entladung ausschließlich vor sich gehen und ıbedarf decken. Wenn aber durch diese Abscheidungen der Elektrolyt ehr an Cl' und $Cd^{\cdot\cdot}$ verarmt, so muß, wenn die Stromstärke konstant ɔll, schließlich das Kathodenpotential bis auf den zur $Zn^{\cdot\cdot}$-Entladung er- ɘn Wert gesteigert werden, sobald die an der Kathode vorhandenen : mehr vollauf genügen, um die der Stromstärke entsprechende Metall- liefern. Jetzt wird sich neben Kadmium auch Zink abscheiden, und immer wachsendem Umfange, je mehr das Kadmium aus der Lösung det. Ähnlich kann sich in dem gedachten Falle an der Anode dem Fortgange der Elektrolyse Sauerstoff beimischen. Die Vorgänge an den lektroden sind aber dabei wieder ganz unabhängig voneinander.

Gesamtverlauf der Erscheinungen bei gleichzeitiger Anwesenheit etwa Kationen, dem leichter entlad- .tion I und dem schwerer ent- Kation II, kann durch neben- Kurvenzeichnung (Fig. 60) er- ·rden. In ihr ist die Zeit, während die Elektrolyse bei konstanter ke verläuft, als Abszisse ein- während die Ordinaten für die BC das Kathodenpotential, für ɛ DFG aber die gesamte ab- ne Menge von Kation I be-)ie Gerade DE stellt die Menge .tions dar, welche von ihm nach ı den Elektrolyten gegangenen ıge abgeschieden sein müßte, die Gerade HG bezeichnet die insgesamt leichter abscheidbaren Kation I vorhandene Menge. Man sieht, wie las Kathodenpotential etwa konstant und zwar auf dem zur Entladung ›n I genügenden Werte bleibt, und dieses in quantitativer Stromausbeute rd, bis dann seine Menge nicht mehr ausreicht, den Strombedarf zu las Potential auf den für Entladung von Kation II erforderlichen, durch ıen horizontalen Teil von ABC angedeuteten Wert hinaufeilt, und nun ıausbeute an Kation II immer mehr steigt, die an Kation I immer mehr und gegen Null konvergiert, indem dieses Kation schließlich vom Strom v der Lösung entzogen wird[1]).

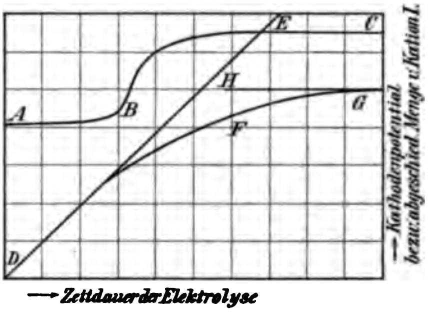


Fig. 60.

Eintritt der Mitentladung eines schwerer entladbaren Ions i immer an Kationen gedacht — wird nicht allein von der Konzentra- ingen, in welcher das leichter entladbare Ion in der Lösung enthalten ɘrn vor allem von derjenigen, in welcher es dicht an der Kathode vor- st, er wird also um so eher erfolgen, je höher die angewandte chte und je geringer die Bewegung des Elektrolyten ist, je ıdurch von Anfang an das Kathodenpotential dem zur Abscheidung des entladbaren Ions erforderlichen Betrage liegt.

ge Beispiele mögen diese für praktische Elektrolysen sehr wichtigen Be- ı erläutern. Sei als Elektrolyt eine 0,5 prozentige Kupfersulfatlösung rmal) gegeben, welche durch freie Schwefelsäure etwa 0,1-normal ist,

gl. J. SIEGRIST, Zeitschr. anorg. Ch. 26, 273 (1901), auch Zeitschr. Elektroch. 7, 268

so ist die Kathode um etwa 0,32 Volt stärker zu polarisieren, wenn statt oder neben Kupfer auch Wasserstoff abgeschieden werden soll. Diese Steigerung des Potentials würde einer Verminderung der $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration an der Kathode auf 10^{-12}-normal entsprechen; sobald eine so weitgehende Verarmung an $Cu^{\cdot\cdot}$ nach Abscheidung der in jedem Augenblick an die Kathode diffundierenden $Cu^{\cdot\cdot}$ eintreten kann, ist auch die Möglichkeit der $H^{\cdot}$-Entladung gegeben. Ist die Kathode eine horizontale Quecksilberfläche, so tritt bei völliger Ruhe des Elektrolyten und bei $D_K = 0{,}0935$ Amp/qcm bereits zu Beginn der Elektrolyse eine $^1/_4$ der Strommenge entsprechende Wasserstoffentwicklung ein, während diese bei $D_K = 0{,}03$ Amp/qcm noch nicht bemerkbar ist. Sie kann aber auch im ersteren Falle durch Bewegung der Lösung wieder beseitigt werden, doch muß hierfür ein dicht über der Kathode angebrachter, rotierender Rührer etwa 540 Umdrehungen in der Minute machen[1]).

Ist die Kathodenoberfläche aber nicht glatt, so ist die Beseitigung allzu hoher Konzentrationsänderungen an einer Elektrode viel leichter. Silber scheidet sich aus salpetersaurer Lösung in Nadeln, also mit sehr beträchtlicher Oberfläche, ab. Enthält ein Elektrolyt 0,5 % Ag, 5,0 % Cu als Nitrate und 3 % freie Salpetersäure, so wird bei $D_K = 0{,}02$ Amp/qcm sowohl an wagerecht wie an senkrecht gestellter Kathode nur Silber abgeschieden. Bei 0,03 Amp/qcm genügt bei gewöhnlicher Temperatur auch bei horizontaler Anordnung der Kathode am Boden des Elektrolysiergefäßes die durch das Aufsteigen der entsilberten Lösung veranlaßte Flüssigkeitsströmung, um ein Mitausfallen des Kupfers und den begleitenden Spannungsanstieg von etwa 0,3 Volt zu verhindern. An senkrecht gestellter Kathode aber fällt kupferhaltiges Silber aus, da hier die an Silber verarmte Lösung längs der Kathode aufsteigt; doch genügt schon ein mit der Hand auszuführendes und zwar zweckmäßig horizontal längs der Kathode hin und her gehendes Rühren, um wieder bei vermindertem Potential reines Silber zu erhalten[2]).

In ähnlicher Weise beeinflußt oft die Elektrodenanordnung und die Art der Bewegung des Elektrolyten ähnlich wie die Stromdichte den Gang von Elektrolysen. Sobald diese selbst lebhafte Gasentwicklung gibt und damit von selbst starke Flüssigkeitsbewegung veranlaßt, müssen die ersteren Einflüsse gegenüber dem der Stromdichte zurücktreten.

6. Der Reststrom, Depolarisatoren.

Die bisherigen Betrachtungen über Zersetzungspotentiale gingen stets von der Auffassung aus, daß, solange eine Elektrode nicht das Potential erreicht hat, welches der an ihr abzuscheidende Stoff gegen den vorhandenen Elektrolyten zu eigen hat, diese Abscheidung ganz ausgeschlossen sei. Das ist nun aber nur dann zutreffend, wenn der abzuscheidende Stoff sich bereits vor der Elektrolyse auf der betreffenden Elektrode befindet, und wenn er gegen den Elektrolyten nur ein einziges Gleichgewichtspotential bei gegebener Temperatur aufweist, wie es die Metalle tun. Für das Potential solcher Stoffe aber, welche wie etwa die Halogene, als freie Elemente mit wechselnder Konzentration im Elektrolyten und an der Elektrode auftreten können, sahen wir, daß die Nernstsche Formel

$$-\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{2}\log k\,\frac{c_{X_2}}{(c_{X'})^2}$$

gegenüber dem gleichen Elektrolyten, also dem gleichen Betrage von $c_{X'}$, für wechselnde Werte der Konzentration des freien Halogens, also von c_{X_2}, sehr verschiedene Potentiale erwarten läßt. Daraus folgt, daß ein Halogen auch bei

---

1) H. Sand, Zeitschr. phys. Ch. 35, 641 (1900).

2) Im Dresdener Laboratorium ausgeführte Versuche von A. Chilesotti.

ir verschiedenen Potentialen abgeschieden werden kann; doch hat der Verlauf der Abscheidung seine Besonderheiten, solange noch nicht das der mit dem freien Halogen gesättigten Lösung entsprechende Potential erreicht ist.

Denken wir uns, es werde eine in eine Salzsäurelösung tauchende Platinelektrode (etwa gegenüber einer mit Wasserstoff vorher gesättigten und auf dem zur Wasserstoffentwicklung erforderlichen Potential gehaltenen Kathode) auf ein Potential polarisiert, welches etwa 0,1 Volt unter dem der Sättigung dieser Lösung mit Chlor entsprechenden liegt, so wird Stromdurchgang erfolgen, so lange bis an der Elektrode die zu diesem Potential gehörende kleine Konzentration des freien Chlors erzeugt ist. Dieser Zustand wird schnell erreicht sein und weiteren Stromdurchgang zunächst ausschließen; es wird also nur ein kurzer Stromstoß erfolgen. Damit wäre die Erscheinung beendet, wenn die kleine Menge des nahe an der Elektrode ausgeschiedenen freien Chlors hier verharrte. Da es aber dauernd in die weitere Lösung fortdiffundiert, wird nach dem ersten Stromstoß die Stromstärke nicht völlig auf Null herabgehen, sondern nur auf einen freilich sehr kleinen Wert sich vermindern, welcher offenbar von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher das freie Chlor aus der Elektrodennähe fortdiffundiert, und mit der es vom Strome nachgeliefert werden muß, soll das Potential der Anode konstant bleiben. Solche Ströme nennt man Restströme[1]. Steigert man nun das Anodenpotential, aber immer noch ohne das der Chlorsättigung entsprechende Potential zu erreichen, so wird nun ein kräftigerer Stromstoß als vorher erfolgen, aber alsbald wieder die Stärke des Stromes auf einen kleinen, aber dem zuerst schließlich erreichten etwas überlegenen Wert herabgehen, der wieder nur von den Diffusionserscheinungen beherrscht wird und nicht ohne Rücksicht auf diese beliebig gesteigert werden kann. Erst wenn das der Sättigung der Lösung mit Chlor entsprechende Potential der Anode erteilt ist, kann dauernd Strom von reichlicherem Betrage die Elektrode passieren. Denn sobald jetzt die Lösung mit Chlor gesättigt ist, entweicht dieses in die Atmosphäre und macht beliebig rasch vom Strome nachgelieferten Mengen Platz. Bei Jodwasserstofflösungen ist ähnlich das Anodenpotential, von welchem ab größere Stromstärken dauernd von der Anode in die Lösung treten können, durch den Beginn der Kristallisation des Jods bestimmt.

Was hier vom Chlor dargetan wurde, gilt offenbar für alle elektrolytisch abgeschiedenen Gase, also insbesondere auch für Wasserstoff und Sauerstoff, von denen im folgenden Kapitel eingehend zu handeln sein wird. Wäre es nun möglich, z. B. die Konzentration des freien Wasserstoffs an der Elektrode, welche ja stets auch mit einer entsprechenden in der Elektrode korrespondiert, sehr schnell immer wieder zu vermindern, bevor das zur Entwicklung freien Wasserstoffs erforderliche Potential erreicht ist, so würde auch unterhalb dieses Potentials reichlicher Stromdurchgang unter Entladung von Wasserstoffionen möglich sein. Die Diffusion des gelösten Wasserstoffs läßt sich in einem hierzu ausreichenden Maße nicht beschleunigen. Dagegen besteht die Tatsache, daß viele sauerstoffreiche Körper, Oxydationsmittel, elektrolytisch in einer Kathode abgeschiedenen Wasserstoff von sehr kleinen Drucken mit großer Geschwindigkeit chemisch verbrauchen können, indem sie von ihm reduziert werden. Die Gegenwart derartiger Depolarisatoren erlaubt dann, daß eine Lösung, welche ohne solche Körper erst bei dem zur Wasserstoffentwicklung aus ihr ausreichenden Kathodenpotential reichlichen Stromdurchgang erlauben würde, das schon bei einem erheblich niederen Potential tut; statt gasförmigem Wasserstoff wird dann vom Strome an der Kathode ein Reduktionsprodukt und Wasser geliefert. Ganz ähnlich kann auch die elektrolytische Sauerstoffentwicklung durch Reduktionsmittel eine Depolarisation erfahren, indem der Strom oxydierende Wirkungen an der Anode hervorruft. Auf

[1] Zu ihrer Theorie vgl. H. DANNEEL, Zeitschr. Elektroch. 4, 211 und 227 (1897).

die sehr wichtigen Erscheinungsreihen der elektrolytischen Reduktion und Oxydation wird in späteren Kapiteln näher einzugehen sein.

Im Gegensatz zu diesem Verhalten der Gase stehen, wie gesagt, die Metalle. Aber bei näherem Zusehen erscheint dieser Unterschied nur als ein relativer. Ein reines Metall gibt allerdings gegenüber einem bestimmten Elektrolyten und bei gegebener Temperatur nur einen einzigen Potentialwert, da es hinsichtlich seiner Konzentration ganz genau definiert ist. Wird aber ein Metall auf einem als Kathode dienenden fremden Metall, z. B. Zink auf Platin, vom Strome niedergeschlagen, so kann es sich mit diesem legieren, in seiner Oberflächenschicht sich mit allmählich zunehmender Konzentration lösen. Hierzu werden wiederum Kathodenpotentiale ausreichen, welche unter dem im Zustande der Reinheit von dem niedergeschlagenen Metalle gegen die Lösung gezeigten Gleichgewichtspotentiale liegen. Da die Diffusion in festen Stoffen nur äußerst träge erfolgt, können es freilich nur sehr kleine Metallmengen sein, welche auf solche Weise in veränderlicher Konzentration vom Strome abgeschieden werden. Tatsächlich hat auch A. Overbeck[1]) nachgewiesen, daß ein Platinblech, auf welchem nur Spuren eines Metalles galvanisch niedergeschlagen sind, ein Potential zeigt, welches unter dem des reinen Metalles liegt. Man wird also auch das Auftreten kleiner Stromstöße, sowie äußerst kleiner Restströme beobachten, wenn man an einer aus einem fremden Metall bestehenden Kathode eine Metallsalzlösung mit allmählich gesteigerten, aber unterhalb des Eigenpotentials des niedergeschlagenen Metalles liegenden Kathodenpotentialen zu elektrolysieren sucht. In stärkerem Maße kann die depolarisierende Wirkung eines Metalles auf die Abscheidung eines anderen offenbar dann hervortreten, wenn die Oberfläche des ersteren immer wieder erneuert wird; dies ist der Fall, wenn auch das erstere Metall in der Lösung vorhanden ist und aus dieser neben dem anderen vom Strome gefällt wird. Dieser auch praktisch wichtige Fall wird im folgenden an mehrfachen Beispielen hervortreten (Kap. 11, 1b; Kap. 12, 2b, II)[2]).

---

[1]) Wied. Ann. 31, 337 (1887).

[2]) Vgl. auch W. Reinders, Zeitschr. phys. Ch. 42, 225 (1903).

Kapitel 10.

)ie elektrolytische Abscheidung von gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff.

1. Die Zersetzungsspannung des Wassers.

Viele Elektrolyte, wie die Lösungen zahlreicher Säuren und Basen, geben [illegible]angreifbaren Elektroden als einzige Produkte der Elektrolyse freien Wasser-[illegible] und Sauerstoff, also die Bestandteile des Wassers. Diese elektrolytischen [illegible] sind also die Umkehrung der Erscheinungen in der Wasserstoff-Sauer-[illegible]-Gaskette, in welcher, wie wir oben (S. 126) sahen, Wasserstoff und Sauer-[illegible] unter Wasserbildung verschwinden und gleichzeitig eine EMK von etwa [illegible] Volt geliefert wird. Diese ergab sich nach der Erfahrung wie nach der [illegible] als unabhängig von der Art des Elektrolyten, sofern dieser nur die [illegible] einer Säure oder einer Basis ist.

Daraus würde folgen, daß auch die elektrolytische Wasserzersetzung bei [illegible]gen von 1,06 Volt an zwei in eine beliebige Säure oder Basis tauchende [illegible]elektroden einsetzen müßte, wenn die elektromotorisch wirksame Wasser-[illegible] ein umkehrbarer Vorgang ist. Daß letztere Voraussetzung zutrifft, kann [illegible] bezweifelt werden, da die Berechnung der EMK der Wasserstoff-Sauerstoff-[illegible] aus ihrem Temperaturkoeffizienten — 0,0014 und der Wärmetönung der [illegible]aktion $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2 \times 67520$ cal nach der Gibbs-Helmholtzschen [illegible]eichung den beobachteten Wert gibt[1]; dies besagt, daß die als Voraussetzung [illegible] die Anwendung jener Gleichung erforderliche Umkehrbarkeit des strom-[illegible]fernden Vorganges tatsächlich besteht.

Der Versuch dagegen zeigt, daß der Eintritt einer merklichen elektro-[illegible]ischen Zerlegung des Wassers in Wasserstoff- und Sauerstoffgas meistens eine [illegible] höhere Spannung erfordert als 1,06 Volt. v. HELMHOLTZ[2]) fand, daß zwischen [illegible] glatten Platinelektroden, welche in Schwefelsäure tauchten, während diese [illegible] an ein Manometer angeschlossen und mit Knallgas gefüllt war, bei 10 mm [illegible]-Druck in der Zelle 1,64 Volt und bei 742 mm *Hg*-Druck 1,775 Volt er-[illegible]derlich waren, damit das Knallgas in der Zelle unter Bläschenbildung in [illegible]ndem, freilich sehr langsamem Strome an den Elektroden sich entwickelte.

Den zweiten Teil der für die elektrolytische Wasserzersetzung aufgestellten [illegible]oretischen Forderungen, daß nämlich die hierzu notwendige Spannung unab-[illegible]gig von der Natur der angewandten Säure oder Basis sein müsse, fand [illegible]gegen LE BLANC[3]) bestätigt, als er die Zersetzungsspannungen für die Lösungen [illegible]ler Säuren und Basen nach seinem im voraufgehenden Kapitel (S. 161) dargelegten [illegible]fahren ermittelte. Zwischen glatten Platindrähten fand er für die Normal-

---

[1] F. J. SMALE, Zeitschr. phys. Ch. 14, 577 (1894); L. GLASER, Zeitschr. Elektroch. 4, 353 [illegible].

[2] Ber. d. Berl. Akad. 1887, 749.

[3] Zeitschr. phys. Ch. 8, 299 (1891).

lösungen von folgenden der benutzten Stoffe als Zersetzungsspannung die W

Schwefelsäure	1,67 Volt	Trichloressigsäure . . .	1,51
Salpetersäure	1,69 „	Natronlauge	1,69
Phosphorsäure	1,70 „	Kalilauge	1,67
Monochloressigsäure . . .	1,72 „	Ammoniak	1,74
Dichloressigsäure	1,66 „	$^1/_4$-*n*-Methylamin . . .	1,75
Malonsäure	1,69 „	$^1/_2$-*n*-Diäthylamin . . .	1,68
Überchlorsäure	1,65 „	$^1/_8$-*n*-Tetraäthylammonium-hydrat	1,74
d-Weinsäure	1,62 „		

Aus diesen Messungen folgt, daß, solange keine anderen Produkte Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden vom Strome geliefert werden, Spannung zur Zersetzung des Wassers an glatten Platinelektroden im M 1,68 Volt beträgt.

Daß für Säuren und Basen dieser Wert im gleichen Maße zutrifft, daß der Weg, auf welchem Wasserstoff und Sauerstoff aus ihnen abgeschi werden, der gleiche ist. Das kann aber kein anderer sein, als daß es die Io des Wassers sind, welche bei beginnendem Stromdurchgange entladen werd Eine auf diesen Vorgängen beruhende elektrolytische Wasserzersetzung bezeich man als primär. Als Kationen kommen dafür nur die $H^{\cdot}$ in Frage, als Anio aber sowohl O'' als auch OH'. Von diesen gehen, zufolge den bei Besprech der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette gegebenen Ausführungen, unmittelbar nur O'' in freien Sauerstoff über. Da aber beide Arten der Anionen des Was durch das Gleichgewicht $O'' + H_2O \rightleftarrows 2\,OH'$ in Beziehung zueinander ste so sind sie in den in diesem Gleichgewicht nebeneinander bestehenden K zentrationen gleich leicht entladbar, und man kann sich vorstellen, daß entwe nur die O'' entladen und aus OH' immer wieder nachgebildet werden, o daß beide Anionen gleichzeitig entladen werden, wobei die OH' nach Gleichung $2\,OH' + 2\oplus \rightarrow O + H_2O$ freien Sauerstoff liefern müßten[1]. Da letzteren stark überwiegen, führt man in vereinfachter Form die primäre Sau stoffentwicklung gewöhnlich allein auf OH'-Entladung zurück; dieser Darstell wollen wir uns auch im folgenden bedienen.

In den Säuren sind die $H^{\cdot}$ in mehr oder weniger erheblichem Maße v handen, dagegen ist hier die Konzentration der OH' sehr gering und dadu deren Entladung erschwert, während in Alkalilösungen gerade diese Ionen üb wiegen, die Konzentration der $H^{\cdot}$ aber entsprechend gering und ihre Abscheidu dadurch einen größeren Arbeitsaufwand erfordert. Da aber für gegebene Temp ratur stets $c_{H^{\cdot}} \times c_{OH'}$ im Wasser (S. 86) konstant ist, wird in saurer od alkalischer Lösung stets die Arbeit zur Wasserstoffentwicklung in dem Maße e leichtert oder erschwert, als die Arbeit zur Sauerstoffentwicklung größer od kleiner wird, die Summe beider Arbeitsbeträge muß also die gleiche sein, we die elektrolytische Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff primär erfolgt.

Die Konzentration des $H^{\cdot}$ in *n*-Alkalilauge und diejenige von OH' in Norm lösungen starker Säuren ist von der Größenordnung 10^{-14} (S. 108). Sollten so verdünnter Lösung diese Ionen mit beliebiger Stromstärke entladen werd so müßte die von ihnen vorhandene kleine Menge mit sehr hoher Geschwind keit aus dem Wasser wieder zurückgebildet werden können, anderenfalls müß in Alkalilauge das Kathoden-, in Säurelösungen das Anodenpotential so ho gesteigert werden, bis dort die in großer Menge vorhandenen Alkali-Ionen, hier d vorliegenden Säureanionen neben den Ionen des Wassers in einem der Stromstä entsprechenden Umfange mit entladen werden können. Tatsächlich findet auch sol solche Potentialsteigerung statt, und wie wir später (Kapitel 11, 1 und 15, 1, c) i

[1] Über eine andere Auffassung hierüber s. u. S. 184.

er darlegen werden, haben wir triftige Gründe zu der Annahme, daß bei as höherer Stromdichte aus Alkalilauge kathodisch Alkali-Ionen, aus Säure-ungen Säureanionen vom Strome entladen werden. Die dabei erhaltenen scheidungsprodukte sind aber ganz unbeständig und setzen sich, wie man an-ımen muß, unmittelbar an der Elektrode alsbald mit dem Wasser um, z. B.

$$K + H_2O \rightarrow KOH + H$$

$$SO_4 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + O \quad .$$

Es entsteht also auf diese Weise in Alkalilösung wieder Alkali und in Säure-lösung wieder Säure und daneben dieselben gasförmigen Produkte, wie sie auch primär durch Abscheidung der Ionen des Wassers entstanden wären. Nur der Weg, auf welchem sie hier entstehen, ist ein anderer; man bezeichnet die auf diesem Umweg als vor sich gehend zu denkende Abscheidung der Bestandteile des Wassers als die sekundäre. Ihren Eintritt werden wir bei höherer Strom-dichte in Alkalilösung an der Kathode, in Säurelösung an der Anode annehmen dürfen, während primäre Knallgasbildung nur wenig über der Zersetzungsspannung des Wassers bei den dort möglichen kleinen Stromdichten statthaben wird.

Ebenso wie die Lösung einer Sauerstoffsäure oder einer Basis wird auch eine anfangs neutrale Lösung eines Alkalisauerstoffsalzes unter Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff elektrolysiert. Unter den Umständen, unter welchen diese Gase aus Säuren und Basen primär abgeschieden werden, also in der Nähe der Zersetzungsspannung, wird dies hier auch geschehen. Dann aber hinterlassen die $H^{\cdot}$ im Elektrolyten OH'; da in dieser Alkali-Ionen vorhanden sind, enthält also die Lösung an der Kathode jetzt die Ionen eines Alkalihydrats, die Lösung wird hier alkalisch. Ähnlich tritt durch die von ihren OH' verlassenen $H^{\cdot}$ an der Anode freie Säure auf. Die Entstehung von Alkali und Säure bei der Elektrolyse von Neutralsalzlösungen findet damit ihre Deutung. Wenn nun aber außer H_2 und O_2 noch Alkali und Säure vom Strome erzeugt werden, ist hierzu eine bestimmte Arbeitsgröße erforderlich, was man auch daraus alsbald ersieht, daß in diesem Falle eine Säure-Alkali-Kette (S. 108) sich dem elektrolysierenden Strome entgegenschaltet und ihre Überwindung zu der für die Entwicklung von H_2 und O_2 benötigten Spannung hinzutritt. Demgemäß fand Le Blanc für die Zersetzungs-spannung der Alkalisalze starker Säuren 2,20 Volt, ein Wert, welcher natürlich für die Alkalisalze schwächerer Säuren je nach der $H^{\cdot}$-Konzentration, welche diese Säuren erlauben, ein wechselnder sein wird. Bei höheren Stromdichten werden wir gemäß obigen Ausführungen bei der Elektrolyse von Alkalisalzlösungen an beiden Elektroden sekundäre Gasentwicklung annehmen dürfen.

Die merkwürdige Tatsache, daß die zur elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff an Platindrähten erforderliche Spannung viel höher ist als die EMK der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette, hat zahlreiche Experimentalunter-suchungen veranlaßt, welche auf die Deutung dieses auffallenden Unterschiedes hinarbeiteten. Danach darf man zurzeit die Sachlage im wesentlichen folgender-maßen zusammenfassen:

Legt man an zwei kleine Platinelektroden, welche in luftfreie Schwefelsäure tauchen, eine von Null ab wachsende Spannung an, so beladen sie sich alsbald mit winzigen Mengen von Wasserstoff und bzw. Sauerstoff, deren Vorhandensein A. P. Sokolow[1]) schon bei einer äußeren Spannung von nur 5 Millivolt nachweisen konnte. Wenn nun diese Spannung gesteigert wird, so erhöhen sich damit auch die Drucke, mit denen freier Wasserstoff und Sauerstoff in den Elektroden gelöst sind. Die Überwindung von Atmosphärendruck, also dauernde Entwicklung gegen diesen Druck, ist aber nicht zu erwarten, solange noch nicht die Spannung von 1,06 Volt an die Elektroden angelegt wird. Sobald dieser Wert überschritten

[1]) Wied. Ann. 58, 209 (1896).

wird, sollte nun alsbald die Stromstärke stark ansteigen, indem Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden frei würden. Tatsächlich erfolgt jetzt auch ein im Vergleich zu den vorher auftretenden sehr kleinen Restströmen verstärkter, aber immerhin nur recht geringfügiger Stromdurchgang, wie zuerst v. HELMHOLTZ feststellte[1]). Eine gewisse Verstärkung erfährt dieser Strom, wie LE BLANC[2]) gefunden hat, wenn man statt glatter Platinelektroden platinierte Elektroden anwendet.

Untersucht man, während die elektrolysierende Spannung gesteigert wird, die Lage der Einzelpotentiale der Elektroden, wie es besonders von NERNST und GLASER[3]) nach dem im vorigen Kapitel (S. 163) erörterten Knickpunktverfahren geschehen ist, so findet man, daß an der Kathode lebhafterer Stromdurchtritt erfolgt, sobald ihr Potential gegen den Elektrolyten denjenigen Wert zeigt, welchen eine mit Wasserstoff von Atmosphärendruck beschickte Wasserstoffelektrode besitzt, und daß an ihr, wenn sie etwa aus einer kleinen Spitze besteht, wenig über diesem Potential Wasserstoffbläschen auftreten, daß also die Wasserstoffentwicklung nahezu umkehrbar an einer Platinkathode vor sich geht.

Anders ist es mit dem Potential der Anode: steigert man die angelegte Spannung über 1,06 Volt hinaus, so ist es, wie zuerst LE BLANC nachwies, lediglich die Anode, deren Potential dadurch eine Steigerung erfährt und mit der fortgesetzt vergrößerten äußeren Spannung anwächst, während zugleich, aber sehr langsam, auch die Stärke des Stromdurchtritts zunimmt. Erlangt dabei das Anodenpotential einen Wert, welcher um 1,68 Volt negativer liegt als das Potential einer in die gerade vorliegende Säure- oder Basislösung tauchenden Wasserstoffelektrode, so beginnt Sauerstoffgas in kleinen Bläschen an der Anode zu erscheinen und der Stromdurchgang nimmt aufs neue an Lebhaftigkeit zu; der Stromdurchgang an der Anode erleidet also sowohl in der Nähe von 1,06 Volt wie besonders bei 1,68 Volt eine erhebliche Zunahme. Es ist wesentlich die Entwicklung des Sauerstoffs in die Atmosphäre, welche bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers ein weit höheres Anodenpotential verlangt, als es dem Potential einer Sauerstoffelektrode unter Atmosphärendruck entspricht, und welche dadurch den hohen Betrag der Zersetzungsspannung des Wassers bedingt.

Auch die geringen Ströme, welche etwa Schwefelsäure durchfließen, während das Anodenpotential die Werte von —1,06 bis —1,68 Volt durchläuft, erzeugen an der Anode freien Sauerstoff. Seine Menge ist aber wegen der Kleinheit der Ströme so gering, daß sie im Elektrolyten gelöst bleibt und in diesem immer von der Anode wieder abdiffundieren kann, ehe die Lösung hier mit Sauerstoff gesättigt ist. Gelangt dieser Sauerstoff an die Kathode, so verbindet er sich mit dem hier frei werdenden Wasserstoff und zwar zu Wasserstoffsuperoxyd, der stets als erstes Produkt der Verbrennung des Wasserstoffs auftretenden Verbindung. Dieser Körper, dessen Entstehung zuerst von M. TRAUBE[4]) bei der Wechselwirkung von gelöstem Sauerstoff und elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff beobachtet wurde, entsteht bei 1,1 Volt während der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure in einer $^8/_9$ der hierbei die Säure durchfließenden kleinen Stromstärke entsprechenden Menge: mit zunehmendem Anodenpotential wird zwar die Menge gelösten Sauerstoffes größer und damit auch die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds im Elektrolyten, doch steigt diese jetzt so weit, daß es an der Kathode immer reichlicher zu Wasser reduziert wird, seine Stromausbeute dadurch immer kleiner wird[5]). Durch die Wasserstoffsuperoxydbildung wird also der sehr kleine Gesamtbetrag des von etwa 1,06 Volt an entwickelten Wasserstoffgases noch erheblich vermindert. Bei einem

---

[1]) Ber. d. Berl. Akad. 1873, 587; 1883, 647.
[2]) Zeitschr. phys. Ch. 12, 333 (1893).
[3]) Zeitschr. Elektroch. 4, 374, 397, 424 (1898).
[4]) Ber. d. D. chem. Ges. 15, 2434 (1882).
[5]) F. RICHARZ und C. LONNES, Zeitschr. phys. Ch. 20, 145 (1896).

ren Druck, welcher erheblich kleiner ist als der einer Atmosphäre, entweicht bei 1,07 Volt, wie SOKOLOW[1]) fand, aus 25 prozentiger Schwefelsäure deutund dauernd Gas; dessen Menge war aber so klein, daß sie nach 16 Mo- erst eine Steigerung von 2,53 mm Quecksilberdruck in dem benutzten en Apparat bewirkte. Erst wenn oberhalb 1,68 Volt der entladene Sauerstoff gasförmig entweicht, wird der Verbrauch des Wasserstoffs verhältnismäßig , und der weitaus größte Teil des vom Strome entladenen Wasserstoffs ent- elt sich auch gasförmig.

Die Gründe für die hohe, zur elektrolytischen Entwicklung von Sauerstoff Wasserstoff aus dem Wasser erforderlichen Spannung dürfen also darin ge- t werden, daß der elektrolytischen Abscheidung des Sauerstoffs sehr beträcht- e Hindernisse entgegenstehen, welche bei einem Anodenpotential, bei welchem dem Eigenpotential des Sauerstoffes von Atmosphärendruck bereits lebhafte stoffentwicklung möglich wäre, diese zu einer äußerst langsamen machen, erst durch eine Steigerung des Anodenpotentials um etwa 0,6 Volt so weit überwinden sind, daß freier Sauerstoff an einer Platinanode sichtbar wird.

2. Die Überspannung bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung.

Die elektrolytische Wasserstoffentwicklung kann, wie oben gesagt, bei einem ential beginnen und regelmäßig weiter verlaufen, welches dicht am Potential er Wasserstoffelektrode gegen den gleichen Elektrolyten liegt, sie kann also durchaus umkehrbarer Weise stattfinden. Es hat sich aber herausgestellt, daß s durchaus nicht allgemein gilt, sondern nur bei Anwendung platinierter hoden genau zutrifft. An Kathoden aus anderem Material bedarf es zur Ein- ung der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung stets einer Spannung, welche hr oder weniger über dem an platinierter Elektrode für den gleichen Zweck genden Potential liegt. Den Abstand des zum Beginn der Wasserstoffentwick- g wirklich erforderlichen Potentials von dem für diesen Vorgang zu erwartenden ndest-Potential der umkehrbaren Wasserstoffentladung hat W. A. CASPARI[2]), lcher diese Erscheinungen zuerst näher untersuchte, als die Überspannung s Wasserstoffs an dem betreffenden Kathodenmaterial bezeichnet. Er findet se Werte, indem er Elektroden meist aus kurzen, dünnen Drähten, anwendet d sie so lange aufsteigend kathodisch polarisiert, bis eben an ihnen die ersten asserstoffbläschen sichtbar werden, und jetzt das Kathodenpotential mißt und es it dem zur umkehrbaren Wasserstoffentwicklung benötigten Potential vergleicht. ese leicht durch Zufälligkeiten aller Art getrübten Messungen hat E. MÜLLER[3]) ederholt, sie aber auch durch die nach dem Knickpunktverfahren vorgenommene jektive Feststellung des Kathodenpotentials im Augenblick des lebhafteren Ein- tens der Elektrolyse kontrolliert. In etwas größerem Umfange haben später . COEHN und K. DANNENBERG[4]) auf dem letzteren Wege die Frage aufs neue perimentell untersucht. Im folgenden sind die bei den einzelnen Messungs- ihen in $^1/_1$-n-H_2SO_4 erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt; nur der Wert r Eisen ist gegen Natronlauge bestimmt.

Zieht man, zumal die im allgemeinen gut übereinstimmenden Ergebnisse on E. MÜLLER und von COEHN und DANNENBERG in Betracht, so ergibt sich, daß ler Wasserstoff — abgesehen vom Palladium, bei welchem die Bildung von Palladiumwasserstoff das Entladungspotential herabdrückt und erst der spätere

---

[1] a. a. O.
[2] Zeitschr. phys. Ch. 30, 89 (1899).
[3] Zeitschr. anorg. Ch. 26, 1 (1900).
[4] Zeitschr. phys. Ch. 38, 609 (1901).

Kathodenmaterial	Überspannung des Wasserstoffs nach dem Auftreten erster Bläschen bestimmt		Überspannung des Wasserstoffs nach dem Knickpunktverfahren bestimmt	
	von CASPARI	von E. MÜLLER	von E. MÜLLER	von COEHN und DANNENBERG
Pt platiniert	0,005 Volt	0,01 Volt	—	0,000 Volt
Au	0,02 „	0,06 „	—	0,05 „
Fe (in *Na OH*)	0,08 „	—	—	0,03 „
Pt poliert	0,09 „	0,07 „	—	—
Ag	0,15 „	0,05 „	0,1 Volt	0,07 „
Ni	0,21 „	0,03 „	—	0,14 „
Cu	0,23 „	0,03 „	– 0,02 „	0,19 „
Pd	0,46 „	0,24 „	—	– 0,26 „
Cd	0,48 „	—	—	—
Sn	0,53 „	0,43 „	—	—
Pb	0,64 „	0,35 „	—	0,36 „
Zn	0,70 „	—	—	—
Hg	0,78 „	0,42 „	—	0,44 „

Zerfall dieser Legierung die Wasserstoffentwicklung erlaubt — an den ed Metallen und am Eisen und Nickel eine verhältnismäßig kleine, an dei edleren Metallen *Cd*, *Sn*, *Pb*, *Zn* sowie am Quecksilber eine recht beträch Überspannung braucht, um zur elektrolytischen Abscheidung zu gelangen.

Wie aber schon der Unterschied des platinierten und glatten Platins hängt die Überspannung nicht allein vom Material sondern auch von der (flächenbeschaffenheit der Elektroden ab und ist, wie E. MÜLLER auch für Silber und Zink, STRASSER und GAHL[1]) an Blei nachwiesen, an glatten Flä stets größer als an rauhen oder feinverteilten Metallen.

Was die Begründung der Überspannung anlangt, so sei zunächst darauf gewiesen, daß, soweit es sich um unedlere Metalle handelt, die Natur (Erscheinungen wenigstens teilweise darin erblickt werden kann, daß die E potentiale dieser Metalle positiver sind als das des Wasserstoffes. Damit (aus der Lösung an ihnen abgeschieden werden kann, muß offenbar der vor Metallen nach der Lösung wirkende Lösungsdruck erst überwunden werden, eine aus unedlem Metall bestehende Kathode muß auf ein mindestens ein über dem Eigenpotential des Metalles liegendes Potential polarisiert we damit an ihr Elektrolyse, also Wasserstoffentwicklung, stattfinden kann. W gleich hiermit die auffallende Höhe der Überspannung an *Sn*, *Cd*, *Pb*, *Zn* einigermaßen verständlich wird, so ist doch einerseits die Überspannung dur nicht überall ganz parallel mit den Eigenpotentialen der gedachten Me andererseits würde die Überspannung am Quecksilber auf diese Weise Deutung erfahren. Es kommen hier noch andere wichtige Gründe in Bet von denen weiter unter die Rede sein wird.

Würde nun das Potential, auf welches die Überspannung den Beginn Wasserstoffentwicklung verlegt, für diese die gleiche Bedeutung haben etwa das Potential, an welchem ein Metall auf der Kathode eben nied schlagen wird, für die Metallabscheidung hat, so müßte das Potential wasserstoffentwickelnden Kathode bei höherer Stromdichte vom Potential

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. 7, 11 (1900).

ıs der Wasserstoffentwicklung an etwa mit dem Logarithmus der Stromdichte, ehr wenig, ansteigen. Das ist aber nur für eine platinierte Kathode der bei anderen, zumal glatten Kathodenmaterialien dagegen liegen die Potentiale, e höheren Stromdichten entsprechen, sehr weit über denen, bei welchen die Wasserstoffentwicklung beginnt. So fand J. TAFEL[1]), daß in $2\text{-}n\text{-}H_2SO_4$-ıg bei der Stromdichte $D = 0{,}1$ Amp/qcm bei 12° das Kathodenpotential olgende Beträge positiver ist als die Wasserstoffelektrode:

Hg	*Pb* poliert	*Pb* rauh	*Cd*	*Sn*	*Bi*	*Au*	*Cu*	*Ni*	*Pt* platin.	
1,30	1,30	1,23	1,22	1,15	1,00	0,95	0,79	0,74	0,07	Volt

Wie stark diese Beträge der Überspannung mit der Stromdichte zunehmen, folgende Übersicht[2]), in welcher auch die besondere Stellung des platinierten ıs hervortrit:

Stromdichte	Überspannung an $2\text{-}n\text{-}H_2SO_4$ an				
in Amp/qcm	*Hg*	*Sn*	*Cu*	*Ni*	*Pt* platin.
0,01	1,18	0,98	0,57	0,56	0,05
0,05	1,26	1,11	0,70	0,68	0,06
0,1	1,30	1,16	0,79	0,74	0,08

Offenbar sind diese Werte der Überspannung des Wasserstoffes für die Beıung solcher elektrolytischen Vor-ı, bei denen Wasserstoffentwicklung ndet, von größerer praktischer Beıng als die Beträge der eben zur ı Bläschenbildung erforderlichen spannung.

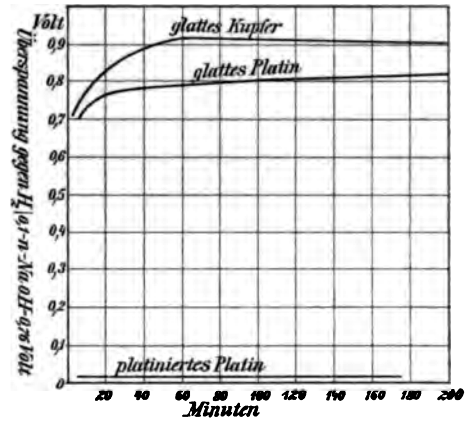


Fig. 61.

Die bei etwas größerer Stromdichte e Wasserstoffentwicklung herrschenhohen Kathodenpotentiale haben die wichtige Eigenschaft, daß sie nicht sofort bei Beginn des Stromıganges in ihrem vollen Betrage ten, sondern daß sie ihren Höchsterst im Verlauf der Elektrolyse durch selbst erreichen[3]). Die in nebennder Kurvenzeichnung (Fig. 61) wiegebenen, bei 1° bis 4° in einer geten Natriumsulfatlösung, welche in ı auf Alkali von Anfang an $^1/_{10}$-normal war, von E. MÜLLER und J. WEBER $D_K = 0{,}006$ Amp/qcm und bei lebhafter Bewegung des Elektrolyten gefundenen e[4]) der Überspannung stromdurchflossener Kathoden zeigen diese Erscheinung lattes Platin und Kupfer, während platiniertes Platin keinen zeitlichen Anstieg Kathodenpotentials veranlaßt. An letzterem bleibt stets, auch bei Stromdichten 0,02 bis 0,03 Amp/qcm, das Kathodenpotential beliebig lange Zeit ganz tant und nahe am Eigenpotential des Wasserstoffes gegen den betreffenden trolyten[5]).

---

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 50, 641 (1905).

[2]) Nach einer von J. TAFEL (a. a. O. S. 710) gegebenen Kurventafel zusammengestellt.

[3]) Am Quecksilber und Blei wird der Höchstwert des Kathodenpotentials so schnell erreicht, hier dieses während der Elektrolyse keine merklichen zeitlichen Änderungen erfährt (J. TAFEL . O.).

[4]) Zeitschr. Elektroch. 9, 958 u. 960 (1903).

[5]) F. FOERSTER und E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 8, 525 (1902).

3. Die Überspannung bei der elektrolytischen Sauerstoffentwi

Wenn nun die elektrolytische Wasserstoffentwicklung an den meisten K materialien erst bei höheren Potentialen beginnt, als man nach dem Eigen des Wasserstoffes erwarten sollte, so liegt die Vermutung nahe, daß a Eintritt der anodischen Sauerstoffentwicklung von der Natur des Ele materials abhängt, daß also der viel besprochene Wert 1,68 Volt für setzungsspannung des Wassers in erheblichem Maße von der zufälligen V bei diesen Versuchen stets als Elektrodenmaterials gebrauchten Platins

Dies hat sich nun auch durch die Versuche von A. Coehn und Y. Osa stätigt, welche das Eintreten des die Entwicklung von Sauerstoffgas anz lebhafteren Stromdurchgangs in Kalilauge bei folgenden Spannungen Kathode und Anode beobachteten:

an	schwammigem Nickel	bei	1,28	Volt
„	glattem Nickel	„	1,35	„
„	Kobalt	„	1,36	„
„	Eisen	„	1,47	„
„	platiniertem Platin	„	1,47	„
„	glattem Palladium	„	1,65	„
„	glattem Platin	„	1,67	„
„	Gold	„	1,75	„

Die Spannung jedoch, bei welcher die bei der Elektrolyse des Was fangs auftretenden geringen Restströme sich zu verstärken beginnen, in Strom im Elektrolyten gelöst bleibende kleine Sauerstoffmengen liefert bei allen Metallen bei etwa 1,1 Volt gefunden. Dieser der EMK der Wa Sauerstoffkette etwa entsprechende Wert muß also als die wahre Zer spannung des Wassers angesprochen werden, während die bei höheren Spa zu beobachtenden Aufwärtsbiegungen in der auf die Elektrolyse des Was züglichen Stromspannungskurve nur solche Spannungen bezeichnen, vo an gewisse, der Sauerstoffentwicklung entgegenstehende Hindernisse leicht wunden werden.

Nach der Erkenntnis, daß der zweite Zersetzungspunkt des Wassers Natur der Elektrode abhängt, dürfte auch die von W. Nernst[2]) aufgeste sicht zu verlassen sein, nach welcher bei etwa 1,06 Volt die O'', bei 1 aber die OH' des Wassers zur Entladung gelangen, beide Punkte also Elektrolyten abhängen sollten.

Ist nun an einer Platinanode das zum Beginn der Sauerstoffent erforderliche Potential erreicht, so ist, wie die Erfahrung gelehrt hat, d wenig über diesen Wert gesteigertem Potential häufig noch durchaus k hafter Stromdurchgang möglich, sondern die Stromspannungskurve für setzung des Wassers steigt nur ganz allmählich an, so daß selbst bei Klemmenspannung zwischen glatten Platinelektroden nur erst ein gerir Strom in Schwefelsäure oder Natronlauge zustande kommt.

Aber auch dieses Verhalten ist sehr abhängig von der Natur des materials. An Iridiumanoden in 0,1-n-H_2SO_4 biegt, wie R. Luther und F. J. E fanden, die Stromspannungskurve schon bei etwa —1,55 Volt kräftig na um, während ähnliches am Platin erst oberhalb —1,9 Volt sich zeigt auch, nachdem die elektrolytische Sauerstoffentwicklung begonnen hat, si ähnlich wie bei der Wasserstoffentwicklung, noch weitere, an versch Elektroden sehr wechselnde Hindernisse zu überwinden, um zu einer

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. 34, 86 (1903).
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 30, 1547 (1897). Vergleiche hierzu W. Ostwald, Zeits Ch. 29, 181 (1899) u. oben S. 178.
[3]) Zeitschr. phys. Ch. 45, 232 (1903).

ıaften Elektrolyse zu gelangen. Auch die hierdurch hervorgerufenen, oft sehr ken Steigerungen des Anodenpotentials treten nicht sofort in vollem Maße , sondern brauchen Zeit, um während und infolge der Elektrolyse ihren chstwert zu erreichen.

Hält man an einer unangreifbaren Anode in sauerstoffentwickelndem Elektro- en eine konstante Stromstärke aufrecht, so steigt, ganz ähnlich wie es für die isserstoffentwicklung an glatten Kathoden bei etwas höherer Stromdichte gilt, t der Zeit das Anodenpotential, erst schneller, dann langsamer an, um schließ- h konstant zu bleiben[1]). Der dabei erreichte Wert liegt oft sehr weit über m zum Beginn der Sauerstoffentwicklung an dem betreffenden Elektrodenmaterial forderlichen Potential; die elektrolytische Sauerstoffentwicklung braucht also nicht allein zu ihrem Beginn stets eine nicht unerhebliche Überspannung, sondern verlangt für ihre Durchführung mit etwas größerer Stromdichte noch weit höhere Beträge der Überspannung.

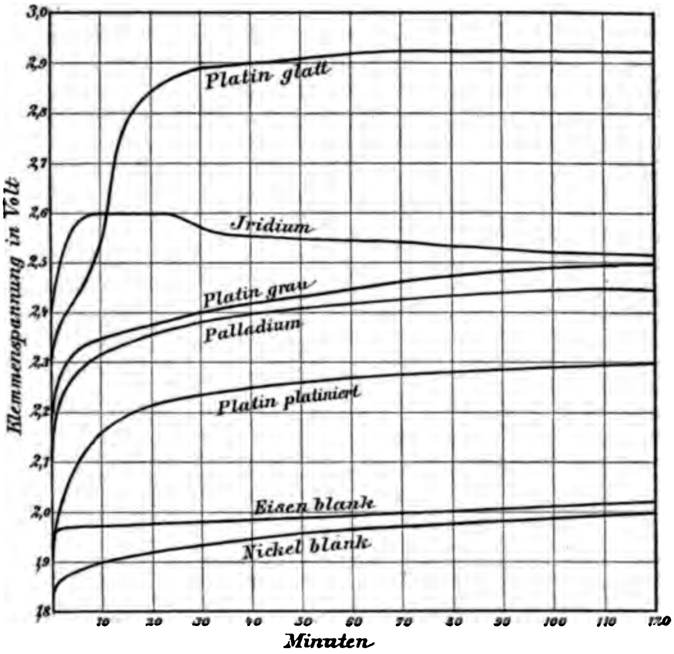


Fig. 62.

In der nebenstehenden Kurvenzeichnung (Fig. 62) ist der Gang des Anodenpotentials an verschiedenen Elektroden während der Elektrolyse von 2-*n*-Kalilauge bei 15° und bei konstanter Stromdichte von 0,033 Amp/qcm dargestellt[2]). Da man an platinierten Kathoden über ein von der Dauer der Elektrolyse unabhängiges Potential verfügt, gestaltet sich die Feststellung der Änderungen von Anodenpotentialen sehr einfach: hält man während der Elektrolyse eines unveränderlichen Elektrolyten, wie z. B. Kalilauge, Stromstärke und Temperatur konstant, so ändert sich auch die Spannung JW nicht, und man braucht nur zwischen zwei platinierten Kathoden die zu untersuchenden Anoden in immer gleicher Anordnung anzubringen, dann hat man im Gange der Klemmenspannung eine vollkommene Parallele zum Gange des Anodenpotentials, und die Unterschiede der Klemmenspannung zweier Versuche zeigen die Unterschiede in der Lage der Potentiale der benutzten Elektroden. Die Kurven obenstehender Figur zeigen den Verlauf von Klemmenspannungen, welche sich parallel den Anodenpotentialen ändern; für den Summanden JW kommt dabei höchstens der Betrag 0,17 Volt in Anrechnung. Die Kurven beziehen sich nur auf eine verhältnismäßig geringe Elektrolysendauer; ihr weiterer Verlauf ist bei glattem Platin, Iridium und Palladium der von horizontalen Geraden, bei Eisen und Nickel steigen die Kurven auch nach lange fortgesetzter Elektrolyse immer noch mit ganz schwacher Neigung an.

[1]) F. Foerster und E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 8, 527 (1902).
[2]) F. Foerster und A. Piguet, Zeitschr. Elektroch. 10, 714 (1904).

Der Weg von dem Anodenpotential, bei welchem die Sauerstoffentwic beginnt, bis zu demjenigen, bei welchem sie schließlich mit bestimmter S dichte beliebig lange verläuft, wenn der Strom nicht unterbrochen wird, erf also zu seiner Vollendung verschiedene Zeiten und ist ein wechselnd gestal Er hängt außer vom Elektrodenmaterial auch von der Stromdichte und Temp und endlich vom Elektrolyten ab. Bei hoher Stromdichte steigt das Anodenpot einer sauerstoffentwickelnden Elektrode stärker und schneller als bei ge und um so mehr, je niedriger die Temperatur ist. Ferner ist z. B. der U schied zwischen dem Anodenpotential an glattem und platiniertem Plati Schwefelsäure kleiner als in Natronlauge. Die endgültigen Werte der An potentiale liegen bei den einzelnen Metallen sehr weit auseinander, und zwar bei solchen Metallen, bei denen das zum Erscheinen der ersten Sauer bläschen erforderliche Potential fast das gleiche ist, wie für glattes Platin, Palladium oder für Eisen und platiniertes Platin.

Unterbricht man den elektrolysierenden Strom und schaltet ihn al wieder ein, so ist im allgemeinen die unmittelbar hiernach sich ergeb Spannung niedriger als vor der Unterbrechung und braucht wiederum Zeit, den vorher bestehenden Wert zurückzukehren. Diese Zeit ist um so länger um so mehr gleich der, welche eine frisch ausgeglühte Anode zur Erreich eines konstanten Potentials gebraucht, je länger die Unterbrechung dauerte, je weiter der Abstand des endgültigen Potentials von seinem Anfangswerte. Es ist also grade das Potential an einer Sauerstoff entwickelnden Anode aus glat Platin besonders empfindlich auch gegen kurze Stromunterbrechungen. Besti man unmittelbar nach der Unterbrechung des elektrolysierenden Stromes mi eines empfindlichen Voltmeters von hohem Eigenwiderstand den Spann unterschied zwischen der Anode und der platinierten Kathode, so ergeben bei glattem *Fe*, *Ni*, *Pd*, *Ir* und *Pt* stets Werte von 1,5 bis 1,7 Volt, welche nur wenig schwanken, ob man nach kurzer oder langer Elektrolyse die Str unterbrechung vornimmt, aber meist sehr schnell auf kleine Beträge abfallen, denen aus sie langsam auf den Wert Null herabgehen.

Einen Unterschied von diesen glatten Anoden macht das platinierte Platin der Sauerstoffentwicklung. An diesem erreicht das Potential, wenn bei gewö licher oder niederer Temperatur etwa Schwefelsäure oder Natronlauge elektroly wird, auch nach vielen Stunden keinen konstant bleibenden Höchstwert, sond nimmt auch nach 1 bis 2 Tagen immer noch langsam zu. Unterbricht man h den elektrolysierenden Strom in irgend einem Augenblick, so zeigt die Anode ge die platinierte Kathode, also eine im gleichen Elektrolyten befindliche Wassers elektrode, eine um so höhere Spannung, je höher während der Elektrolyse Anodenpotential gelegen hatte. Auf diese Weise kann man Sauerstoffelektrod erlangen, deren Potential bis 2,1 Volt negativer ist als das einer Wasserstoffelektro im gleichen Elektrolyten. Bei höherer Temperatur, z. B. bei 70 bis 75°, tritt d Spannungsanstieg an platinierter Anode je nach der Stromdichte nicht mehr od nur in geringem Maße ein, und unmittelbar nach Stromunterbrechung beträgt d Spannungsunterschied zwischen Anode und Kathode 1,6 Volt.

Die bisher erläuterten Anodenmaterialien sind indifferent gegen die El trolyten, aus denen sich an ihnen Sauerstoff entwickelt. Bestehen aber Anoden aus Stoffen, welche gegen den angewandten Elektrolyten ein bestimm Eigenpotential haben, wie es für Superoxydelektroden der Fall ist, so kann Sau stoffentwicklung an solchen wieder nicht eher beginnen, als bis die Anode ein Potential gebracht ist, welches etwas negativer als das Eigenpotential der El trode ist. Während der Sauerstoffentwicklung aber steigt auch hier das Anod potential anfangs an und bleibt dann lange Zeit sehr konstant; der Betrag Anstieges aber beläuft sich hier auf weniger als 0,1 Volt[1]).

[1]) Vergleiche E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 10, 60 (1904).

Die hohen Überspannungen, welche zumal an glatten Platinelektroden für elektrolytische Sauerstoffentwicklung bemerkbar werden, führen zusammen : den für die Wasserstoffentwicklung an glatten Elektroden erforderlichen erspannungen dazu, daß die Polarisationsspannung bei Wasserstoff- und Sauerff entwickelnden Elektrolysen[1]) oft außerordentlich weit über der Zersetzungsannung liegt und in Lösungen von Säuren oder Basen Werte erreichen kann, lche oberhalb 2,5 Volt liegen, ja an 3,0 Volt herankommen können. Daß ese Höchstwerte das Resultat sehr mannigfacher Einflüsse sind, erhellt aus dem rangehenden, und man sieht, wie bedeutungsvoll es war, daß LE BLANC gerade n diesen früher meist betrachteten Höchstwerten der Polarisationsspannung e Aufmerksamkeit auf die einfachen Gesetzen unterworfenen Mindestwerte dieser röße lenkte. Es dürfen aber letztere, oft nur bei äußerst kleinen Strömen hervoretenden Spannungsbeträge nicht allein im Auge behalten werden, wenn man lektrolysen theoretisch betrachtet, welche mit größeren Stromstärken unter Abcheidung von Wasserstoff und Sauerstoff verlaufen.

4. Gründe für die Überspannung von Wasserstoff und Sauerstoff.

Von den Tatsachen, welche uns heute die Überspannung von Wasserstoff und Sauerstoff dartun, ist am längsten bekannt der Umstand, daß diese Gase an glattem Platin bei viel höherer Spannung als am platinierten Platin entweichen[2]). Man hat zur Erklärung dieser Erscheinung geglaubt, daß am glatten Platin die elektrolytische Gasentwicklung in ähnlicher Weise erschwert werde, wie es durch die gerade an glatten Flächen besonders leicht eintretenden Siedeverzüge für die Dampfbildung beim Sieden der Fall ist[3]). Hatte doch v. HELMHOLTZ[4]) gefunden, daß bei der Elektrolyse sehr weitgehend luftfrei gemachter Schwefelsäure zwischen glatten Platinelektroden in der Tat der sonst bei 1,68 Volt etwas stärker einsetzende Stromdurchgang ausblieb, und zu seiner Erzwingung die Spannung erheblich über 1,68 Volt gesteigert werden mußte, daß er dann aber plötzlich und lebhaft eintrat, alsbald aber die Spannung auf 1,68 Volt sank, und hier verblieb, während der auch sonst bei dieser Spannung beobachtete, geringfügige, gasentwickelnde Strom dauernd die Schwefelsäure durchfloß.

Wenn also auch ein den Siedeverzügen entsprechender labiler Zustand an glatten Elektroden auftreten kann, so bleibt er doch nicht bestehen, wenn die Gasentwicklung an den Elektroden wirklich eingetreten ist; die Annahme solcher Zustände an glatten Elektroden während der elektrolytischen Gasentwicklung ist also hiernach nicht haltbar. Gegen sie sprechen auch die Tatsachen, daß die an den ja ideal glatten Oberflächen flüssigen Quecksilbers recht hohe Überspannung des Wasserstoffes beim Gefrieren des Quecksilbers durchaus noch nicht aufgehoben wird[5]), und daß ferner an glattem Nickel und Eisen der Sauerstoff leichter entweicht als an platiniertem Platin.

Diese letztere Tatsache lehrt auch, daß die an glatten gegenüber sehr rauhen Elektroden mögliche größere Verarmung der hier abzuscheidenden Ionen für die Deutung der Erscheinungen nicht wesentlich in Frage kommen kann.

Man könnte ferner glauben, daß die Hemmnisse, welche die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung an den meisten Elektroden erfahren, auf eine verzögerte Nachbildungsgeschwindigkeit der Ionen des Wassers zurückführbar sei,

---

[1]) Daß ähnliches auch für Elektrolysen gilt, bei denen Chlor oder Brom abgeschieden wird, wird in Kapitel 14 näher erörtert.

[2]) J. C. POGGENDORF, Pogg. Ann. 70, 177 (1847); C. FROMME, Wiedem. Ann. 38, 362 (1889).

[3]) W. OSTWALD, Allgem. Ch. II, 1, S. 985 u. ff.

[4]) Berl. Ak. Ber. 1882, 662; 1887, 749.

[5]) A. COEHN und F. NEUMANN, Zeitschr. phys. Ch. 39, 353; Zeitschr. Elektroch. 8, 591 (1902).

und daß die verschiedenen Elektrodenmetalle diese Geschwindigkeit katalytisch beeinflußten. Aber auch diese Vorstellung hat wenig für sich, da die Überspannung für die Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff am gleichen Elektrodenmaterial nicht die gleiche ist, während doch die der Nachlieferung der Anionen des Wassers entgegenstehenden Hemmungen auch für diejenige der Kationen vorhanden sein müßten.

Die Deutung der Erscheinungen dürfte zurzeit vielleicht in folgender Richtung zu suchen sein: Aus den oben gegebenen Darlegungen über das Zustandekommen der Potentiale von Gaselektroden wissen wir, daß wir den Metallen, an denen ein Gas elektromotorisch wirkt, ein Lösungsvermögen für dieses Gas zuschreiben dürfen; diesen gelösten Anteil stellt man sich ja gerade als den elektromotorisch wirksamen vor. Scheiden wir nun ein Gas an einem Metalle elektrolytisch ab, so wird hier das Gas zunächst sich in der Elektrode lösen, und erst aus den äußersten Schichten derselben wird es in Gestalt von Bläschen entweichen. Daß die einzelnen Metalle für Gase sehr verschiedenes Lösungsvermögen haben, ist bekannt. W. Nernst[1]) stellt sich nun vor, daß der Bläschenbildung aus der Elektrode heraus immer die Okklusion einer bestimmten Gasmenge in der Elektrode erst vorangegangen sein muß. Ist nun die Löslichkeit eines Gases in einem Elektrodenmetall zu klein, so muß erst die Elektrolyse unter Steigerung des Kathodenpotentials die genügende Menge Gas in die Elektrode hineindrücken, damit es aus dieser hervor sich entwickeln kann. Somit hinge die für den ersten Eintritt der Bläschenbildung notwendige Überspannung mit der Löslichkeit der Gase in der Elektrode zusammen und wäre am größten, wenn diese am kleinsten ist.

Als eine Vervollständigung und Weiterentwicklung dieser Gedanken darf wohl eine von F. Haber[2]) näher entwickelte, auf mehrfachen früheren Andeutungen[3]) fußende Vorstellungsweise angesehen werden, welche auch die bei höherer Stromdichte eintretenden Steigerungen der Überspannung mit umfaßt. Danach lagert sich vor jede einigermaßen glatte Elektrode, an welcher gasförmige Elemente elektrolytisch abgeschieden werden, eine an der Elektrode durch Adsorption festgehaltene Haut dieses Gases. Dieselbe bildet ein Dielektrikum, verstärkt also gewissermaßen das ideale Dielektrikum, welches wir uns zwischen Elektrode und Elektrolyt stets denken, wenn wir uns im Sinne der Helmholtzschen Doppelschicht das Zustandekommen des Potentialsprunges an einer Elektrode versinnlichen. Der Betrag desselben wird also durch die adsorbierte Gashaut erhöht, und zwar um so mehr, je größer ihre Dicke ist.

Eine solche adsorbierte Gashaut ist, wie aus gewissen Erscheinungen bei der elektrolytischen Reduktion zu schließen ist (s. u.), nun schon als vorhanden anzunehmen, wenn z. B. Wasserstoff elektrolytisch abgeschieden wird, aber nicht als Gas zur Entwicklung gelangt, weil er von einem vorhandenen Depolarisator immer vollständig wieder verzehrt wird, wenn also elektrolytisch abgeschiedener Wasserstoff unter einem noch nicht zur Bläschenbildung ausreichenden Drucke in der Elektrode gelöst wird. Wird nun das Kathodenpotential in einem Wasserstoff entwickelnden Elektrolyten von niederen Werten aufwärts gesteigert, so wird, wenn in der Kathode Wasserstoff entladen wird, auf derselben eine dünne Wasserstoffhaut erzeugt, welche das Potential erhöht über den Betrag, welchen es ohne diese Haut für eine bestimmte Leistung, z. B. Abscheidung der ersten Wasserstoffbläschen, haben müßte. Dadurch käme die Überspannung für den Beginn der Gasentwicklung zustande.

---

[1]) Lehrb. d. Theoret. Chem. 4. Aufl. S. 714 u. 715.

[2]) Zeitschr. Elektroch. 8, 539 (1902); vgl. auch F. Haber und R. Russ, Zeitschr. phys. Ch. 47, 270 ff. (1904); ferner F. Foerster und A. Piguet, Zeitschr. Elektroch. 10, 714 (1904).

[3]) A. P. Sokolow, a. a. O.; H. Luggin, Zeitschr. phys. Ch. 16, 677 (1895); E. Müller Zeitschr. anorg. Ch. 26, 63 (1900).

Die Elektrode, an welcher die Gashaut adsorbiert wird, löst stets auch ge- Anteile des elektrolytisch an ihr abgeschiedenen Gases auf. Nach den chtungen von Haber und Russ scheint nun ein wichtiger Zusammenhang en der Dicke der an einer Elektrode adsorbierten Gashaut und der Auf- fähigkeit der Elektrode für das abgeschiedene Gas. Sie fanden, daß je r der Wasserstoff in eine Elektrodenoberfläche eindringt, um so schwächer a diesem Gase an ihr adsorbierte Haut ist. Damit kommt diese Auffassung igen, von Nernst ausgesprochenen nahe, und wird es andererseits möglich, die heiten der Erscheinungen an glatten gasentwickelnden Elektroden einzusehen. Das in einer Elektrodenoberfläche gelöste Gas dringt in das Innere der rode ein, und zwar durch Diffusion. Dieser Vorgang aber erfolgt immer mer, je mehr Gas durch die vorangehende Beladung schon in das Elektroden- e vorgedrungen ist. Mit fortgesetzter Elektrolyse wird also bei konstanter stärke das in der Elektrodenoberfläche sich lösende Gas immer weniger in nere vordringen können, um so mehr aber wird dann die Dicke der adsor- n Gashaut und damit das Elektrodenpotential zunehmen, bis die Elektrode weitere Aufnahmefähigkeit für das betreffende Gas verloren hat; dann dürfte die Gashaut nicht mehr wachsen und wäre das Elektrodenpotential konstant rden. Damit wäre der bei gleichbleibender Stromstärke eintretende starke zeitlich zunehmende Potentialanstieg gasentwickelnder glatter Elektroden viel- t zu deuten.

Bei gesteigerter Stromdichte bietet sich in gegebener Zeit besonders viel der Aufnahme in eine Elektrode. Das Gas wird von dieser jetzt verhältnis- g langsam in das Innere der Elektrode vordringen, die adsorbierte Gashaut dicker und dementsprechend das Potential der Elektrode schneller und er ansteigen als bei niederen Stromdichten. Auch wird hierdurch die von ari[1]) gefundene Tatsache verständlich, daß der Wert der zum Beginn der twicklung erforderlichen Überspannung mit der Stromdichte ansteigt. Hierher rt auch der Einfluß, welchen große Glätte einer Elektrode auf die Potential- erung hervorruft, denn in diesem Falle bietet eine Elektrode von gegebener e eine viel kleinere Oberfläche für die Gasaufnahme, als wenn die Elektrode wäre.

Eine Temperatursteigerung endlich vermindert bekanntlich stets adsorbierende te (durch Erhitzen beseitigt man bekanntlich die an Glaswänden adsorbierten häute): demgemäß muß auch bei höherer Temperatur der Potentialanstieg an en gasentwickelnden Elektroden geringer sein als bei niederen.

Sehr wesentlich gestützt wird die hier entwickelte Auffassung durch die Tat- e, daß auch, wenn andere Gase, wie Chlor oder das dampfförmige Brom, primär Strome abgeschieden werden, an glattem Platin ähnlich wie Wasserstoff und erstoff ein erheblicher zeitlicher Anstieg des Anodenpotentials eintritt (vgl. p. 14, A, 1), daß aber ein solches Verhalten nicht eintritt, wenn an Elektroden e sekundär, durch chemische Umsetzungen im Elektrolyten, sich entwickeln, z. B. Oxalsäure an glattem Platin quantitativ zu Kohlensäure oxydiert wird. e entwickelt sich hierbei nicht aus der Elektrode, sondern aus dem Elektro- n. Ferner spricht für das Vorhandensein von Gashäuten an primär gas- wickelnden Elektroden, daß Wasserstoff oder Sauerstoff auch nach Strom- terbrechung im langsamen Strome noch immer von den Elektroden aus sich wickeln. Nach Schluß der Ladung einer Akkumulatorenbatterie veranlaßt sogar s Entweichen der an und in den Elektroden festgehaltenen Gase ein plötz- hes lebhaftes Rauschen.

Am wenigsten durchsichtig ist bisher der deutlich nachweisbare, mannig- tige Einfluß des Elektrolyten zumal auf die Sauerstoffentwicklung an glatten

---

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 30, 91 (1899).

Platinelektroden. Sehr möglich ist es, daß die weitere Forschung gerade hier zu einer Fortentwicklung unserer Vorstellungen über die Erscheinungen an primär gasentwickelnden Elektroden führen wird.

Die schwammige Beschaffenheit von Platinschwarz läßt das Zustandekommen einer die Elektrode umhüllenden Gasschicht nicht zu; deshalb erfolgt hier die Wasserstoffentladung umkehrbar. Dann erfordert das Verhalten einer Sauerstoff entwickelnden platinierten Anode seine besondere Deutung. Daß an dieser Elektrode eigenartige Erscheinungen sich einstellen, wurde schon betont. Ihre wichtigste Eigentümlichkeit ist es, daß ihr z. B. in n-H_2SO_4 durch anodische Polarisierung alle zwischen —1,1 und —2,1 Volt liegenden Potentiale erteilt werden können, und sie diese auch nach Beseitigung der polarisierenden Spannung mehr oder weniger lange Zeit beibehält, sogar (mit Ausnahme der höchsten Werte) auch dann, wenn sie aus dem Elektrolyten, in welchem die Polarisierung stattfand, herausgenommen und nach Abspülen in neue Lösung übertragen wird. Daß es sich hierbei um Aufnahme kleiner Sauerstoffmengen durch das Platin handelt, unterliegt keinem Zweifel[1]). Denkt man sie sich im Platin gelöst, so müßten sie nach den angeführten Potentialen unter Drucken von unvorstellbarer Größe stehen. Durch die Übertragbarkeit einer hoch beladenen Elektrode in frischen Elektrolyten entfallen ferner solche Deutungen, welche die hohen Potentiale auf gewisse während der Elektrolyse im Elektrolyten in kleinen Mengen entstehende Oxydationsmittel von hoher Energie zurückführen wollen. Auch die Auffassung, daß durch anodische Polarisierung das Platinschwarz in eine Platinsauerstoffverbindung von hohem Potential verwandelt wird, ist nicht ohne Bedenken. Im Hinblick auf die Stetigkeit des Potentialanstieges an platinierten Anoden müßte solche Verbindung als im Platinschwarz gelöst angesehen werden; dasselbe müßte mit zunehmender Polarisierung immer reichlichere Mengen dieser Sauerstoffverbindung lösen, und diese müßte nach Stromunterbrechung von selbst Sauerstoff entwickeln und dadurch ihre Konzentration allmählich vermindern, auch müßte sie bei tieferer Temperatur leichter entstehen als bei höherer. Die beiden letzteren Forderungen aber stehen gerade im Gegensatz zu dem tatsächlich beobachteten Verhalten des Platinoxyds[2]). Es ist also zunächst die Frage nach dem Zustande des Sauerstoffes in platinierten Anoden noch eine offene.

5. Über die Entstehung von Ozon und von Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse des Wassers.

Da das Potential von ozonisiertem Sauerstoff, wie oben (S. 127) angegeben, in n-Säure bei —1,69 Volt liegt, so sind die an Sauerstoff entwickelnden Anoden herrschenden Potentiale im allgemeinen negativer als das Ozonpotential, es besteht also fast stets, wenn bei einer Elektrolyse Sauerstoff auftritt, auch dem Potential nach die Möglichkeit, daß dieser Sauerstoff ozonhaltig ist. Tatsächlich tritt auch bei vielen Elektrolysen Ozon auf, und zwar insbesondere an glatten Platinanoden und in saurer Lösung, während in alkalischer Lösung an Platin verhältnismäßig wenig, an Nickel kein Ozon entsteht[3]). Besonders reichlich erfolgt Ozonbildung bei der Elektrolyse von Überchlorsäure, Schwefelsäure und Flußsäure; seine Menge im Elektrolytsauerstoff ist um so größer, je höher die Stromdichte ist, und je niedriger zugleich die Temperatur an der Anode gehalten wird.

---

[1]) Auch an glattem Platin bleiben nach voraufgegangener anodischer Polarisierung Sauerstoffbeladungen haften, welche ihm tagelang ein Potential von —1,4 Volt geben. E. Bose, Zeitschr. phys. Ch. 38, 1 (1901).

[2]) Lothar Wöhler, Ber. d. D. chem. Ges. 36, 3475 (1903) und Zeitschr. anorg. Ch. 40, 423 (1904).

[3]) A. Coehn und Y. Osaka, Zeitschr. anorg. Ch. 34, 98 (1903).

…enfalls sind sowohl an Bleisuperoxydanoden in Schwefelsäure[1]) wie an … in 40 prozentiger Flußsäure[2]), und zwar hier bei der Stromdichte von …mp/qcm und bei 15°, 5 g Ozon in 100 g des Anodengases beobachtet … Gewöhnlich ist aber der Ozongehalt des Anodensauerstoffs viel geringer. …rt der Entstehung des Ozons ist noch nicht klargestellt.

Eine viel erörterte Frage ist es, ob Wasserstoffsuperoxyd, dessen kathodische …hung oben erwähnt wurde, auch an der Anode vom Strome gebildet werden …, etwa durch den Vorgang $2\,OH' + 2\oplus \rightarrow H_2O_2$. Tatsächlich entsteht es …s primär an Platinanoden, an denen diese Versuche bisher allein vorgenommen …n, sondern wird vielmehr, wenn es willkürlich an Sauerstoff entwickelnde …n gebracht wird, vom Elektrolytsauerstoff quantitativ im Sinne der Gleichung …$ + O \rightarrow H_2O + O_2$ zerstört[3]), d. h. es entsteht dann doppelt soviel Sauer… an der Anode als gleichzeitig im Knallgascoulometer. Mittelbar dagegen ent…n kleine Mengen Wasserstoffsuperoxyd an der Anode, wenn hier der Strom … dem Elektrolyten solche Oxydationsprodukte, wie z. B. Überschwefelsäure, …gt, welche in ihrer Lösung unter Bildung dieses Körpers zerfallen[4]).

… Technische Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse wässeriger Lösungen[5]).

Die Elektrolyse des Wassers wird an verschiedenen Orten technisch im großen …tabe betrieben, da Wasserstoff und Sauerstoff mannigfache gewerbliche Ver…dung finden. Eine sehr große Menge Wasserstoff wird von der Luftschiff…t gebraucht; der hier zur Verwendung kommende Wasserstoff wird aber aus…ießlich als Nebenprodukt bei der Erzeugung von Ätzalkalien aus Alkali…oriden gewonnen, wovon später die Rede sein wird.

Von großer Wichtigkeit ist aber die gemeinsame Verwendung von elektro…schem Wasserstoff und Sauerstoff zum Zweck ihrer Verbrennung im Knallgas…bläse. Gegenüber der rein chemischen Darstellung des Wasserstoffs aus Eisen …d Schwefelsäure, bei welcher für 1 cbm H_2 mindestens 2,5 kg Eisen und 4,5 kg …ine Schwefelsäure verbraucht werden, und es sich kaum verlohnen dürfte, die …isenvitriollauge zu verarbeiten, hat die elektrolytische Gewinnung des Wasser…toffes den Vorzug größerer Billigkeit und Reinheit des erzeugten Produktes. Denn … die Elektrolyse des Wassers mit 3 Volt stets durchführbar ist, sind für 1 cbm … 7,5 Kilowattstunden erforderlich, d. h. wenn diese je 4 Pfennig kosten, kommt … cbm H_2 auf 30 Pfennig, wobei man genau soviel Sauerstoff, wie zur Ver…rennung des Wasserstoffes erforderlich ist, umsonst nebenbei gewinnt, während …lein die zur chemischen Entwicklung von 1 cbm H_2 erforderlichen Reagentien …twa 1 Mark kosten[6]) und fast alle ihre Verunreinigungen in Gestalt von Wasserstoff…erbindungen in das erzeugte Gas eintreten lassen.

Die hohe Temperatur der Flamme des Knallgases findet ausgedehnte An…wendung in den Akkumulatorenfabriken, wo Blei auf Blei möglichst rasch zu löten …t, ohne daß benachbarte Bleiteile in die Schmelzung mit einbezogen werden, …mer in der Platinschmelze und zu anderen Zwecken; daß hierbei die Benutzung

---

[1] R. Kremann, Zeitschr. anorg. Ch. 36, 403 (1903).
[2] L. Gräfenberg, Zeitschr. anorg. 36, 360 (1903).
[3] S. Tanatar, Ber. d. D. chem. Ges. 36, 199 (1903).
[4] Zur Theorie des elektromotorischen Verhaltens und der elektrolytischen Entstehung von …O_2 s. F. Haber, Zeitschr. Elektrotechn. 7, 441, 1051 (1901); R. Luther, Zeitschr. phys. Ch. … 394 (1901); K. Bornemann, Zeitschr. anorg. Ch. 34, 1 (1903).
[5] P. Schoop, Die industrielle Elektrolyse des Wassers, Stuttgart 1904; V. Engelhardt, …e Elektrolyse des Wassers, Halle bei W. Knapp. 1902.
[6] P. Ferchland, Die elektrochem. Industrie Deutschlands (Halle bei W. Knapp, 1902) S. 36.

möglichst reiner Gase sehr wichtig ist, liegt auf der Hand. Da nun aber kanntlich die Bestandteile des Knallgases behufs Verbrennung erst kurz ihrem Eintritt in die Flamme zusammentreten dürfen, besteht die Aufgabe die technische Durchführung der Elektrolyse des Wassers vor allem darin, di den beiden Elektroden auftretenden Gase gut voneinander getrennt zu h und aufzusammeln. Es kommt hinzu, daß auch der Sauerstoff allein von werbetreibenden und Ärzten in ausgedehntem Maße angewendet wird, und elektrolytische Darstellung wohl derjenigen durch abwechselnde Zersetzung Regenerierung von Baryumsuperoxyd gleichwertig sein dürfte.

Als Gefäß- und Elektrodenmaterial für die technische Durchführung der Ele lyse des Wassers kommen Blei und Eisen in Frage. In ersterem muß als Elekt verdünnte Schwefelsäure dienen, in letzterem Natronlauge, und zwar nat jedesmal in der bestleitenden Konzentration, also 20prozentige Schwefelsäure 15prozentige Natronlauge (vgl. Fig. 40, S. 76). Letztere hat zwar den hö Leitungswiderstand und braucht dadurch mehr Spannung als Schwefelsäure, d sind die Überspannungen von Wasserstoff nnd Sauerstoff an Eisen niedriger an Blei, so daß der Kraftverbrauch in beiden Fällen kein sehr verschied sein wird und den oben angegebenen Wert von 3 Volt nicht zu überschr braucht, zumal bei hohen Stromdichten der Elektrolyt sich erwärmen und se Leitungswiderstand vermindern wird. Bei Benutzung von Eisen werden die Ano allmählich zerstört, da Natronlauge stets kleine Mengen von Chloriden und faten enthält, durch deren Elektrolyse Eisen an der Anode in Lösung ge wird[1]). Das durch die Elektrolyse verbrauchte Wasser ist dauernd nachzulie und zwar wohl am besten als Kondenswasser der Dampfmaschine, damit die häufung der Verunreinigungen des Brunnenwassers nicht für die Elektroden fährlich wird; dessen Chloridgehalt müßte auch bei Benutzung von Schwefels allmählich die Bleianoden zerstören.

Zum Getrennthalten der vom Strome entwickelten Gase sind verschied artige Vorkehrungen im Gebrauch. M. U. SCHOOP benutzt z. B. als Elektro röhrenförmig gestaltete Glocken, welche in den Elektrolysierraum eingehängt si und deren jede von einem weiten zylindrischen Mantel aus isolierender Mass umgeben ist. Der Strom tritt vom untersten Ende der Anode zum untersten Ende der Kathode und die an den Elektroden entwickelten Gase steigen zwischen Elektrode und Mantel, bezw. in der Elektrode auf und werden an deren oberen Ende in die Sammelleitungen abgeführt[2]). O. SCHMIDT[3]) dagegen gibt dem ganzen Zersetzungsapparat die Gestalt einer Filterpresse. Als Elektroden dienen ein Anzahl rechteckiger, einander parallel angeordneter, eiserner Platten, welche an ihren Rändern erhöhte Rahmen tragen; diese geben, gegeneinander gestellt, de Raum für den Elektrolyten ab. Die Rahmen werden voneinander isoliert, indem zwischen ihnen Astbesttücher eingespannt werden, deren Rand zum Zwecke de Isolation gummiert ist. Die Asbesttücher teilen den Raum zwischen zwei auf einander folgenden Elektroden in zwei gleiche Teile. Die Elektroden wirke hier als Mittelleiter (s. o. S. 45), und der Strom wird nur den beiden End elektroden des Systems zugeführt. Es ist dann jede Elektrode auf der nach de Endanode zu gelegenen Seite Kathode, auf der anderen Anode, und jeder Al schnitt zwischen zwei Elektroden ist eine Zelle für sich. Auf der einen Seit des dieselbe teilenden Asbesttuches entweicht Wasserstoff, auf der anderen Saue stoff je in das zum betreffenden Gasometer führende Sammelrohr. Sind n solche

---

[1]) HERÄUS. Zeitschr. Elektroch. 7, 299 (1900).

[2]) Zentralblatt für Akkumulatoren 1903. — Auch der Apparat von Schuckert & C welcher in der Platinschmelze W. C. HERÄUS seit lange erfolgreich arbeitet, besitzt über d Elektroden zum Auffangen der Gase angeordnete Glocken (Zeitschr. Elektroch. 7, 857); g nauere Angaben aber fehlen.

[3]) Zeitschr. Elektroch. 7, 296 (1900).

llen vorhanden, so muß an den Polen des Systems *n* mal die für jede
forderliche Badspannung herrschen, es bedarf aber für die Stromzuführung
en nur zweier Kontakte. Der Nachteil der Anordnung ist der, daß der
statt unter elektrolytischer Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff
ktrolyten des einen Abteils durch die trennende doppelpolige Elektrode
lektrolyten des nächsten Abteils zu gelangen, die Elektrode zu umgehen
st nämlich die Gummierung des äußeren Randes des Asbesttuches nicht
lierend, sondern auch nur von wenig durchgedrungenem Elektrolyt be-
so kann es gewissen Teilen des Stromes stets gelingen, diese kleinen
fehler zu benutzen und ohne Elektrolyse zu verrichten, durch die
Teile des Apparates von einer Endelektrode zur anderen zu gelangen.
rch bedingten Stromverluste scheinen bei dem Schmidtschen Apparat
chtlich zu sein, da dieser nur mit etwa 54 % Stromausbeute arbeitet.
es wohl noch zu verringernden Mangels hat er offenbar weg n seiner
ıfachheit und Raumersparnis vielfache Verwendung gefunden.
rodukte der elektrolytischen Wasserzersetzung sind nun aber auch dann
nz reiner Wasserstoff und Sauerstoff, wenn die Apparatur, wie man es
im Laboratorium leicht erreichen kann, die gegenseitige Vermischung
e ganz ausschließt. Dieselben entweichen ja aus Lösungen, welche
gesättigt sind, und diese kann man nicht hindern, sich miteinander zu
Gelangt nun z. B. mit Wasserstoff gesättigter Elektrolyt in den Anoden-
t hier der Partialdruck des Wasserstoffs gleich Null, d. h. es muß
sserstoff aus der eingedrungenen Lösung entweichen und den Sauer-
inigen, und ähnliches geschieht in der Kathodenlösung. Elektrolytisch
Wasserstoff und Sauerstoff enthalten daher mindestens Bruchteile
ts von ihrem Partner, und im technischen Betriebe steigen diese Be-
bis 2 %, was allerdings für die meisten Anwendungen ohne Belang ist.
die Gase reinigen, so gelänge dies für den Wasserstoff durch Über-
schwach glühende Kupferspäne leicht, während beim Sauerstoff
ısbest zu Hilfe genommen werden müßte.

Kapitel 11.

Spezielle Elektrochemie der Metalle.

1. Die elektrolytische Abscheidung der Metalle an der Katho

a) Einwirkung der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung auf U und Möglichkeit der kathodischen Metallabscheidung.

Der Vorgang der elektrolytischen Überführung eines Metallions in Metall wurde als Typus der einfachen elektrolytischen Entladung oben be örterung der Grundgesetze der galvanischen Polarisation schon näher betra Es erfolgt in der Lösung eines einfachen Metallsalzes lebhafter Stromdurc sobald das Kathodenpotential nur wenig über das Eigenpotential des Met gegen den Elektrolyten gesteigert wird[1]).

Für den Verlauf der elektrolytischen Metallabscheidung aus wässeriger Lö ist zu bedenken, daß als Kationen neben den Ionen der Metalle stets auch jenigen des Wasserstoffes vorhanden sind. Eine Teilnahme derselben an den k dischen Entladungen wird möglich, wenn das zur Entwicklung des Wassers erforderliche Potential gleich oder niedriger ist als das zur Metallabschei notwendige. Das erstere hängt, wie im vorigen Kapitel gezeigt, außer von Potential des Wasserstoffes gegen die betreffende Lösung auch von de Überspannung an dem auf der Kathode befindlichen Metalle ab. Seien Lösungsdruck eines Metalles mit P, der während der Elektrolyse an der Kath herrschende osmotische Druck seiner Ionen mit p, die entsprechenden W des Wasserstoffes mit P' und p' und dessen Überspannung an dem betreffen Metalle mit η bezeichnet, so ist, wenn die Kathode mit dem gedachten Met bedeckt ist, das zur Wasserstoffentwicklung aus diesem Elektrolyten erforderli Potential

$$\varepsilon_1 = \eta + \frac{RT}{F} \ln \frac{P'}{p'} \,,$$

und das zur Metallabscheidung notwendige

$$\varepsilon_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \,.$$

Solange $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$, scheidet der Strom nur Metall ab: ist $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$, so erfol beide Vorgänge nebeneinander, und wenn $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ entwickelt der Strom aus ei Metallsalzlösung an der Kathode nur Wasserstoff.

Während für elektronegativere Metalle auch in stärker mineralsaurer Lös also für größere Beträge von p', die Bedingung $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$ erfüllt ist, tritt der l $\varepsilon_2 \gtreqless \varepsilon_1$ für unedlere d. h. elektropositivere Metalle in stärker saurer Lösung

[1]) Die Abscheidung von Eisen, Nickel und Kobalt aus ihren normalen Sulfatlösungen fordert nach F. W. Küster [Zeitschr. Elektroch. 7, 257 (1900) und 688 (1901)] sowie bisher unveröffentlichten Versuchen, welche der Verfasser gemeinsam mit G. Coffetti ausfül Kathodenpotentiale, welche für Eisen bei etwa 0,65 Volt, bei Nickel und Kobalt obe 0,55 bzw. 0,50 Volt liegen, welche also den von W. Muthmann und F. Fraunberger für d Metalle gefundenen Gleichgewichtspotentialen (S. 116) annähernd entsprechen.

ein, wenn η einen hohen Wert besitzt. Bei Kadmium und Zink z. B. trifft zu: es kann deshalb Zink aus $^2/_1$-normal schwefelsaurer $^1/_1$-n-$ZnSO_4$-Lösung Zink noch mit befriedigender Stromausbeute abgeschieden werden; Eisen oder ckel, an denen η niedriger ist, werden dagegen unter analogen Bedingungen cht mehr vom Strome gefällt. Sehr leicht aber werden diese Metalle neben wenig Wasserstoff elektrolytisch abgeschieden aus der nur schwach angeerten Lösung ihrer Sulfate, wenn also durch Verkleinerung von p' wieder $\gtrless \varepsilon_1$ geworden ist.

Die Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung der einfachen Salze eines etalles, welches ein schwer lösliches Hydroxyd bildet, hat ihren Mindestwert, nn der Elektrolyt durch Lösen eines reinen, „neutralen" Metallsalzes hergestellt . Diese Salze erfahren aber oft geringe hydrolytische Spaltung in Basis und e Säure, ihre wässerige Lösung erhält dadurch eine etwas höhere Wasserstoffenkonzentration, als diejenige des reinen Wassers ist. Wird nun, wie es fahrungsgemäß bei positiveren Metallen sehr häufig geschieht, aus solchen ösungen neben dem Metall auch etwas Wasserstoff elektrolytisch abgeschieden, bedeutet dies eine Beseitigung von freier Säure an der Kathode, führt also r Ausscheidung schwer löslicher Hydroxyde neben Metall. Will man dies vereiden, so bedarf es der Aufrechterhaltung einer schwachen Acidität an der athode.

Der Wert von η ist, wie früher (S. 183) dargetan, für dasselbe Metall nicht nstant, sondern u. a. mit der Stromdichte ansteigend. Ist nun für bestimmte dingungen in einer Metallsalzlösung $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$, so wird die Wasserstoffentwicklung em gewissen Teil der Stromarbeit entsprechen, welcher durch das an der thode herrschende Verhältnis von p und p' bedingt ist; mit eben dem gleichen teil der kathodischen Stromdichte wird die Wasserstoffentwicklung vor sich hen. Steigert man nun die gesamte Stromdichte an der Kathode, und würden ann beide Vorgänge in demselben Verhältnis wie vorher nebeneinander sich abielen, so würde auch die Wasserstoffentwicklung mit größerer Stromdichte als vorher erfolgen. Dadurch würde η gesteigert werden. Da nun aber durch die rhöhung der Stromdichte das Verhältnis von p und p' an der Kathode kaum eine Veränderung erfahren dürfte, kann $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$ nur bleiben, wenn η nicht ansteigt, also bei steigender Gesamtstromdichte der auf die Wasserstoffentwicklung entfallende Stromanteil immer mehr herabgeht.

Endlich ist es auch für tunlichste Zurückdrängung der Wasserstoffentwicklung von Wichtigkeit, den Überschuß der Metallionen gegenüber den Wasserstoffionen an der Kathode möglichst hoch zu bemessen, also p groß, p' klein zu halten.

Die der elektrolytischen Abscheidung eines elektropositiveren Metalles aus wässeriger Lösung günstigsten Bedingungen sind also: Anwendung hoher Stromdichte und recht konzentrierter, höchstens ganz schwach saurer Lösungen einfacher Salze des betreffenden Metalles.

Einige Beispiele mögen dies erläutern: Ein nur schwer aus der wässerigen Lösung seiner Salze abscheidbares Metall ist das Chrom[1]). Doch wird es als schön dichter Metallniederschlag gewonnen, wenn eine konzentrierte, etwa 100 g Chrom in 1 Liter enthaltende, möglichst säurearme Lösung von Chromsulfat oder Chromchlorid mit hoher kathodischer Stromdichte, von etwa 0,1 Amp/qcm, elektrolysiert wird[2]). Wählt man diese zu gering oder die Lösung zu schwach, so entweicht Wasserstoff in reichlichem Maße, und an der Kathode entstehen neben und an Stelle von metallischem Chrom Hydroxyde desselben.

Aus $^1/_1$-n-$ZnSO_4$-Lösung kann bei einer Stromdichte von 0,005 Amp/qcm bei gewöhnlicher Temperatur Zink auf einer Platinkathode und gegenüber einer

[1]) Das Potential des Chroms gegen $^1/_1$-n-KCl wurde von W. Muthmann und F. Fraunberger zu mindestens +0,63 Volt ermittelt [Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wissensch. 34, 212 (1904)].

[2]) R. Bunsen, Pogg. Ann. 91, 691 (1850); B. Neumann, Zeitschr. Elektroch. 7, 656 (1901).

Zinkanode fast in der theoretischen Stromausbeute abgeschieden werden, auch wenn die Lösung in bezug auf freie Schwefelsäure 0,1-normal ist. Elektrolysiert man aber eine neutrale, 0,001-n-$ZnSO_4$-Lösung mit der gleichen Stromdichte, so entwickelt sich an der Kathode lebhaft Wasserstoff und neben wenig Zink entstehen hier reichliche Mengen von Zinkhydroxyd, durch welche der Elektrolyt bald milchig getrübt wird. Sehr begünstigt wird die Bildung des Hydroxyds, wenn man die Elektrolyse bei etwa 90° ausführt. Denn gesteigerte Temperatur bewirkt Erhöhung des Dissoziationsgrades des Wassers, also auch der Hydrolyse von Salzen, und begünstigt dadurch die Wasserstoffentwicklung. Andererseits wird, ganz ähnlich wie es für Sauerstoff schon festgestellt ist, wahrscheinlich auch für Wasserstoff mit gesteigerter Temperatur der Betrag der Überspannung geringer. Durch die Abscheidung dieser Verbindung vermindert sich an der Kathode die Zinkionenkonzentration so stark, daß dadurch die Wasserstoffentwicklung eine neue Begünstigung erfährt.

Ist nun ein Metall noch erheblich positiver als Zink, und ist zumal sein Hydroxyd sehr schwer löslich, so tritt der Fall ein, daß auch ein Strom von hoher Dichte an der Kathode aus der stark konzentrierten neutralen Metallsalzlösung nur Wasserstoff und das Metallhydroxyd abscheidet. Die Erfahrung hat gelehrt, daß von den stärker elektropositiven Metallen das Mangan aus sehr konzentrierter Lösung noch abgeschieden werden kann, daß dagegen das Aluminium, das Magnesium und die Metalle der sogenannten seltenen Erden wie Cer, Lanthan usf. auch nicht aus hochkonzentrierter wässeriger Lösung ihrer einfachen Salze, geschweige denn einer Lösung ihrer Komplexsalze vom Strome abgeschieden werden können, sondern daß an ihrer Stelle nur ihre schwer löslichen Hydroxyde an der Kathode entstehen.

Es sind nun aber nicht alle Hydroxyde der Metalle in Wasser so außerordentlich schwer löslich wie etwa Tonerde, sondern die Hydroxyde gerade der elektropositivsten Metalle, der Erdalkali- und der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, ja zum Teil äußerst leicht löslich. Treten diese nun an der Kathode auf, während sich hier Wasserstoff entwickelt, so bewirkt ihre Entstehung nicht wie dort eine Verminderung der Metallionenkonzentration, da die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden etwa den gleichen Dissoziationsgrad wie ihre Salze haben; dagegen wird durch die starke Anreicherung der OH' an der Kathode die $H^{\cdot}$-Konzentration vermindert, die Wasserstoffentladung also erschwert.

Das zur Wasserstoffentwicklung aus n-Alkalilauge erforderliche Mindestpotential beträgt nahe 0,8 Volt und das hier bei größeren Stromdichten sich einstellende Kathodenpotential wird auch bei hoher Überspannung kaum erheblich über 2 Volt liegen. DORN und VÖLLMER[1]) aber fanden bei -80^0 Natrium gegen Salzsäure um etwa 1,54 Volt positiver als Zink, welches bei $+13^0$ in Salzsäure tauchte; das Potential des Natriums läge demnach für -80^0 bei etwa $+2{,}34$ Volt, während WILSMORE[2]) auf anderem Wege das elektrolytische Potential des Natriums für gewöhnliche Temperatur zu $+2{,}8$ Volt, das des Kaliums zu $+3{,}2$ Volt abschätzt. Danach erscheint es im hohen Maße unwahrscheinlich, daß reine Alkalimetalle oder die ihnen im Potential ähnlichen Erdalkalimetalle aus wässeriger Lösung an der Kathode abgeschieden werden.

b) Entstehung von Legierungen an der Kathode.

Die bisherigen Überlegungen betreffs der elektrolytischen Abscheidbarkeit elektropositiverer Metalle aus wässeriger Lösung beschäftigten sich mit den Arbeitsbeträgen, welche einerseits zur Abscheidung des Wasserstoffes, andererseits zu der eines Metalles erforderlich sind. Die letzteren Beträge können nun er-

---

[1]) Wiedem. Ann. 60, 468 (1897).
[2]) Zeitschr. phys. Ch. 35, 318 (1900).

:rmindert werden, wenn statt des reinen Metalles auf der Kathode eine desselben, etwa mit dem Kathodenmaterial, vom Strome erzeugt wird. egierungen besitzen sehr oft die Metalle, wie unten noch näher auserden soll, eine kleinere Lösungstension als im freien Zustande. Ein ametall, mit welchem das Metall des Elektrolyten eine solche Legierung nn, erleichtert also dessen elektrolytische Abscheidung, wirkt depolariaf diese. In Gestalt solcher Legierungen können nun auch die elektro- Metalle, die Alkali- und Erdalkalimetalle, aus ihren wässerigen Lösungen isch abgeschieden werden.

esondere die Alkalimetalle sind dadurch ausgezeichnet, daß sie mit Queckei oder Zinn sehr leicht unter starkem Energieaustritt, unter lebhafter twicklung, kristalline Legierungen geben, in denen die Lösungstension der alle so herabgemindert ist, daß sie in ihnen viel weniger lebhaft als im stande Wasser zersetzen.

Davy ist es bekannt, daß an einer Quecksilberkathode bei der Elektror Alkalisalz- oder Alkalihydratlösung zunächst gar kein Wasserstoff auftritt, ur Alkaliamalgam entsteht[1]). Die Neigung des Quecksilbers zur Aufnahme limetallen ist so groß, daß selbst das dem Kalium analoge Ammonium ektrolyse einer Salmiaklösung an einer Quecksilberkathode in Gestalt cht Ammoniak und Wasserstoff entwickelnden Amalgams elektrolytisch :den werden kann[2]).

Potential von Natriumamalgamen, welche einige Zehntelprozent Natrium , fanden F. Haber und M. Sack[3]) etwa 1,0 Volt positiver, als es eine offelektrode gegen die gleiche Natronlauge ist. Bei der hohen Überdes Wasserstoffes am Quecksilber kann eine Kathode aus diesem sehr leicht auf so hohe Potentiale polarisiert werden. Auch erheblich ichere Amalgame sind in ihren Potentialen, welche von den Verbindungen nd Hg_5Na herrühren, nur wenig positiver als die genannten, an Hg_6Na nen Amalgame. Es ist deshalb bei einigermaßen hoher Stromdichte auch festes Natriumamalgam an der Kathode zu erhalten. Da die ng Hg_6Na kristallisiert, genügt hierzu ein Natriumgehalt von nur 1,88 % n der Elektrodenoberfläche vorhandenen Amalgam.

der elektrolytischen Erzeugung von Alkaliamalgamen ist die Kathode der Elektrolyse entfernt von dem Zustande, welcher ihrem Gleichgewicht : wässerigen Lösung entspricht. In diesen kehrt sie nach Unterbrechung nes bei dauernder Berührung mit der wässerigen Lösung freiwillig zurück, s Amalgam unter Wasserstoffentwicklung Quecksilber und gelöstes Alkali eser Vorgang erfolgt nicht momentan, sondern braucht zu seiner Voll- Zeit: er verläuft um so schneller, je reicher das Amalgam an Alkali- t. Auch während der Elektrolyse muß, da das Amalgam mit wässeriger n Berührung ist, diese Wiederzersetzung eintreten. Anfangs, wenn der allgehalt der Quecksilberkathode noch niedrig ist, zersetzt sich das de Amalgam so langsam, daß noch keine Wasserstoffentwicklung sicht- Da es aber wegen seiner spezifischen Leichtigkeit an der Oberfläche de bleibt, reichert es sich hier bald so weit an, daß deutliche Wasserstoff- g eintritt. Diese wird nun immer lebhafter, der Zuwachs an Alkali- der Kathode immer langsamer. Schließlich wird sich in jedem Augen- h viel Amalgam bilden und wieder zersetzen, so daß die Wasserstoff-

I. Sv. Arrhenius, Zeitschr. phys. Ch. 11, 805 (1893).
iere Arbeiten hierüber: M. Le Blanc, Zeitschr. phys. Ch. 5, 467 (1890); A. Coehn, org. Ch. 25, 425 (1900), 38, 198 (1904); Ber. d. d. chem. Ges. 37, 811 (1904) . Elektroch. 8, 591 (1902). W. Kettembeil, Zeitschr. anorg. Chem. 38, 213 (1904). schr. Elektroch. 8, 251 (1902); M. Sack, Zeitschr. anorg. Ch. 34, 286 (1903); . Reuter, Zeitschr. Elektroch. 8, 801 (1902).

entwicklung jetzt genau der Stromstärke entspricht. Je schneller die Alkalizufuhr, je höher also die kathodische Stromdichte ist, um so höher muß der Alkalimetallgehalt in der Quecksilberoberfläche steigen, damit die Geschwindigkeit der Zersetzung des Amalgams derjenigen gleich wird, mit welcher es vom Strome erzeugt wird. Deshalb ist es hohe kathodische Stromdichte, durch welche man bis zur Abscheidung der Kristalle von Hg_6Na in der Quecksilberoberfläche gelangen kann.

An Quecksilberkathoden erfolgt also die Elektrolyse der Lösungen von Alkalisalzen bzw. Alkalihydraten unter sekundärer Wasserstoffentwicklung.

Besteht die Kathode statt aus flüssigem aus starrem Metall, so kann ihre Fähigkeit, Alkalilegierungen zu geben, nur von der äußersten Oberflächenschicht betätigt werden. Hier wird sich aber dann sehr schnell eine so alkalireiche Legierung bilden, daß sie auch alsbald nach Beginn der Elektrolyse sehr energisch mit Wasser reagiert; die nach Stromunterbrechung auf der Kathode verbleibende Menge der Alkalilegierung ist dann sehr gering. Daß tatsächlich auch an starren Kathoden, welche sich mit Alkalimetallen legieren können, vorübergehend solche Legierungen auftreten, konnten Haber und Sack[1]) folgendermaßen beweisen. Blei z. B. gibt mit Natrium Legierungen, deren Potentiale zwischen 4,5 und 6,1 % Na verhältnismäßig edel sind (0,6 bis 0,34 Volt negativer als H in n-Alkalilauge), darüber aber erheblich unedler (0,6 bis 1,0 Volt positiv gegen H in n-Alkalilauge) werden. Während jene mit Wasser nur schwach reagieren, treten die letzteren, z. B. solche mit 8 % Na, in Berührung mit Wasser in sehr lebhafte Wechselwirkung und der dabei frei werdende Wasserstoff verstäubt Wolken fein verteilten Bleis in die Flüssigkeit. Polarisiert man nun eine Bleifläche in Alkalilauge kathodisch, so findet lebhafterer Stromdurchgang von einigen Milliampere/qcm erst statt, wenn sie etwa 0,75 Volt positiver als eine Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten ist; dabei wird die anfangs glatte Elektrode rauh. Offenbar ist es wieder die hohe Überspannung des Wasserstoffes am Blei, welche gestattet, ein Kathodenpotential zu erreichen, bei welchem Alkali-Ionen unter Bildung von Bleinatriumlegierungen entladen werden können; diese müssen hier aber nur in der äußersten Oberflächenschicht der Kathode verbleiben und erreichen hier sehr schnell einen Natriumgehalt über 6,2 %; dadurch ist das Kathodenpotential sowie die Fähigkeit der Elektrode gegeben, unter mechanischer Auflockerung des Bleis mit Wasser lebhaft zu reagieren. Steigert man an einer in Alkalilauge tauchenden Bleikathode die Stromdichte auf 0,3 bis 0,5 Amp/qcm, so wird das Kathodenpotential um 1,5 Volt und mehr positiver als Wasserstoff gegen n-Alkalilauge, und die jetzt auf der Kathode entstehende natriumreiche Legierung zersetzt sich mit Wasser unter den gleichen Erscheinungen wie ein dickeres Stück einer durch Zusammenschmelzen von Blei mit etwas größeren Natriummengen gewonnenen Legierung: die Kathode wird nicht nur oberflächlich gelockert, sondern der sich an ihr entwickelnde Wasserstoff führt dunkle Wolken zerstäubten Bleis von ihr fort in den Elektrolyten. Diese, in Alkalilaugen von nahezu beliebiger Konzentration eintretende, zuerst von G. Bredig und F. Haber[2]) beobachtete Erscheinung zeigt sehr deutlich, wie an der Kathode Natriumlegierungen vom Strom erzeugt werden und sich alsbald immer wieder unter Wechselwirkung mit Wasser von selbst zersetzen.

Ganz ähnliche Erscheinungen der oberflächlichen Auflockerung bei geringerer, der Verstäubung bei hoher Stromdichte zeigen in Alkalilauge auch Zinn, Wismut, Rosesches Metall, Thallium, Antimon, Arsen; auch eine kleine Quecksilberkathode gibt bei sehr hoher Stromdichte (von 7 Amp/qcm) in Kalilauge nach anfänglich überwiegender Bildung von Kaliumamalgam bei der dann heftig eintretenden Wasserstoffentwicklung starke Bildung von Quecksilbernebeln im Elektrolyten. Auch Platin überzieht sich, und zwar besonders leicht bei hoher Stromdichte, als Kathode in Alkalilösungen allmählich mit Platinschwarz, während Anteile des-

[1]) A. a. O.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2741 (1898).

von der Kathode abfallen[1]). Auch das ist ganz das Verhalten, welches ...e Zeit in geschmolzenes Natrium getauchtes Platinblech aufweist, wenn es ...r in Alkohol gebracht wird, welcher die entstandene Platinnatriumlegierung Hinterlassung und teilweisem Losreißen von fein verteiltem Platin zerlegt. ...e Auflockerungserscheinungen sind endlich auch an Zinkkathoden be...tet.

In allen diesen Fällen wird man die kathodische Entstehung des Wasser...s bei der Elektrolyse von Alkalihydrat- und Alkalisalzlösungen als sekundär, ...r Einwirkung des primär und in Gestalt von Legierungen mit der Kathode ...hiedenen Alkalimetalles auf Wasser beruhend ansehen. Der Beginn der ...stoffentwicklung aus Alkalilösungen, welcher, wie im vorigen Kapitel ge..., umkehrbar beim Eigenpotential des Wasserstoffes an Platinkathoden auch ...alilauge erfolgt, darf aber, wie dort gezeigt, auf primäre Entladung der ...rstoffionen des Wassers zurückgeführt werden. Dieser Vorgang entspricht den nur kleinen Stromstärken, welche wenig oberhalb der Zersetzungs...ung Alkalilauge durchfließen können. Sollte der Vorgang der Entladung ...asserstoffionen in alkalischer Lösung auch größere Stromstärken die Kathode ...ren lassen, so müßte, da die Konzentration der $H^{\cdot}$ hier sehr klein ist, in ...alilauge z. B. nur $0,6 \cdot 10^{-14}$ Grammionen $H^{\cdot}$ in 1 Liter beträgt, die Ge...digkeit ihrer Nachlieferung aus dem Wasser eine sehr große sein. Das ...t aber nicht zuzutreffen[2]). Denn für lebhafteren Stromdurchgang durch in wässerige Alkalilauge tauchende Kathode bedarf es stets einer erheb... Steigerung des Kathodenpotentials, und zwar, soweit bisher genauere Unter...gen vorliegen, stets bis auf Werte, welche den Eigenpotentialen von Alkali...ungen entsprechen, bei denen also Alkali-Ionen an den betreffenden Kathoden ...en werden können. Es ist daher wahrscheinlich, daß bei sehr kleinen ...dichten aus Alkalilösungen an der Kathode primär die $H^{\cdot}$ des Wassers, ...rößeren Stromdichten daneben und vorwiegend die Alkali-Ionen (zu Legie...n mit der Kathode) entladen werden[3]). Da an platinierten Kathoden auch größeren Stromstärken wegen ihrer großen Oberfläche nur kleine Strom...ten herrschen, könnte hier auch ein größerer Stromdurchgang auf primärer ...erstoffentwicklung beruhen.

Die für die kathodische Abscheidung der Alkali-(und der Erdalkali-)metalle ...wässeriger Lösung so wichtige elektrolytische Abscheidung von Legie...ngen ist eine sehr häufige Erscheinung. Es entsteht z. B. eine 2,1 bis 2,6 % *Mg* ent...tende Nickelmagnesiumlegierung, wenn bei Gegenwart von Magnesiumsalzen aus ...r Nickelsulfatlösung der Strom Nickel abscheidet, während ja reines Magnesium ... wässeriger Lösung elektrolytisch nicht niedergeschlagen wird[4]). Auch einander ...n Potentialen nach sehr nahestehende Stoffe, wie Eisen, Kobalt, Nickel, scheiden ...h miteinander legiert gleichförmig metallisch ab[5]); in diesen Legierungen stets Eisen oder Kobalt dem Nickel gegenüber stärker vorherrschend als der Lösung. Diese Tatsache zeigt, daß die Abscheidung größerer Mengen ...stimmt zusammengesetzter Legierungen aus gegebenen Lösungen sehr schwer ...lich ist. Sie kann offenbar nur dann eintreten, wenn das Abscheidungs...rhältnis der Metalle dasselbe wie ihr Konzentrationsverhältnis in der Lösung ...t, eine allem Anschein nach bisher praktisch noch nicht verwirklichte Bedingung. ...ch die in der Galvanostegie vielfach ausgeübte, unten noch näher zu erörternde ...lvanische Erzeugung bestimmt zusammengesetzter Niederschläge von Messing ...s Komplexsalzlösungen von Kupfer und Zink ist nur in dünner Schicht mög-

[1] F. Haber, Zeitschr. anorg. Ch. 16, 447 (1898).
[2] W. Ostwald, Allg. Ch. 2, 1, 997.
[3] W. Nernst, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1558 (1897).
[4] A. Coehn, Zeitschr. Elektroch. 8, 593 (1902). A. Siemens, Zeitschr. anorg. Ch. 41, 249 (1904).
[5] H. W. Töpfer, Zeitschr. Elektroch. 6, 342 (1899); F. Foerster, ebenda 4, 162 (1897).

lich und das niedergeschlagene Messing enthält stets im Verhältnis zum mehr Kupfer als die Lösung; die Erzeugung solcher Legierungen von g mäßiger Zusammensetzung ist also bis jetzt auf nassem Wege in größerem nicht durchführbar.

In enger Beziehung zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen die Tatsache, daß der Strom an der Kathode wasserstoffhaltige Metall erzeugen vermag. Eine Palladiumkathode nimmt, wie zuerst GRAHAM gef hat, in saurem oder alkalischem Elektrolyten Wasserstoff so lebhaft in sich daß zunächst an ihr Wasserstoffentwicklung gar nicht sichtbar wird, das P dium wirkt also für Wasserstoffentladung als Depolarisator; dabei dehnt sich fangs die besonders reichlich von Wasserstoff erfüllte, der Anode zugew Seite der Kathode so stark aus, daß sie sich gegen die Anode konvex w später aber kehrt sich die Biegung ins Gegenteil um, indem nun merkwürd weise die Rückseite der Kathode die stärkere Beladung erfährt[1]). Ähnliche biegungen erfahren dünne Bleche von Gold, Platin, Silber, Kupfer, Blei, Me und Zinn[2]), welche also auch Wasserstoff bei der Elektrolyse aufzunehmen mögen. Auch die von G. BREDIG und F. HABER[3]) beobachtete Erscheinung, Blei, weniger gut Wismut, bei hoher kathodischer Stromdichte auch in verdün Schwefelsäure (z. B. Blei bei 0,25 bis 0,5 Amp/qcm in kalter 1,5 bis 2 g H_2SO_4 1 Liter haltender Lösung) stark verstäubt, dürfte auf Bildung und Wiederzersetz von Blei- bzw. Wismutwasserstofflegierungen beruhen. Merkwürdig ist es, diese Erscheinung, im Gegensatz zu der kontinuierlichen Verstäubung in alkalisch Lösung, nur für kurze Zeit an blanker Metalloberfläche auftritt, durch Bloßleg neuer Oberflächen aber immer wiederholt werden kann.

Häufig ist die Erscheinung, daß der Strom wasserstoffhaltige Metalle nieder schlägt. Besonders eingehend ist dies beim Eisen[4]) studiert, welches aus der rein Lösung seines Chlorürs oder Oxydulsulfats als dichter hellgrauer Niederschlag auf Kathode erscheint. Dieser enthält reichliche Mengen Wasserstoff; aus einer Lös von je $^1/_2$ Mol. $FeSO_4$ und $MgSO_4$ in 1 Liter wurden bei 0,022 Amp/qcm Eisen niederschläge von wenigen Grammen dargestellt und in ihnen 0,097 Gewicht prozent Wasserstoff, d. h. auf 1 Vol. Eisen 112 Vol. Wasserstoff gefunden. Di Wasserstoffmenge ist größer mit steigender Stromdichte; vor allem wichtig i daß die ersten Niederschläge auf der Kathode erheblich wasserstoffreicher si als die folgenden. Die dadurch bewirkte stärkere Volumenausdehnung der unter Schichten bewirkt, daß sich die Kathode konkav nach der Anode zu biegt od der sehr spröde Niederschlag zerreißt und, von der Kathode sich abbiegend, Halbzylindern aufrollt, die nach der Anode zu offen sind. Diese starken mech nischen Spannungen, vielleicht auch der Wasserstoffgehalt, sind im Elektrol eisen nicht mehr vorhanden, wenn man es bei etwa 80° niederschlägt[5]). E Wasserstoffgehalt ist auch im elektrolytischen Kupfer[6]) sowie Platin[7]) nac gewiesen worden.

c) Die Form der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle.

Die elektrolytische Abscheidung der Metalle muß man als einen Kristallisatio prozeß betrachten. Bei einem solchen können die einzelnen sich abscheidend

---

[1]) TH. GRAHAM, Pogg. Ann. 136, 317; M. THOMA, Zeitschr. phys. Ch. 3, 69 (18 C. HOITSEMA, ebenda 17, 1 (1895); A. COEHN, ebenda 38, 618 (1901); J. C. POGGENDORF, Po Ann. 136, 483 (1869).

[2]) GOUY, Compt.-rend. 96, 1495 (1883).

[3]) a. a. O.

[4]) LENZ, Pogg. Ann. 5. Ergänzbd. 242 (1871); F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 4, 410 (18

[5]) F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 4, 163 (1897).

[6]) J. C. POGGENDORF, Pogg. Ann. 75, 337 (1848).

[7]) F. KOHLRAUSCH, Wiedem. Ann. 63, 423 (1898).

ille in der mannigfachsten Weise sich aneinander lagern. Dadurch wird die sehr hiedenartige Form bedingt, in welcher die elektrolytischen Metallniederschläge ten. Aus den Lösungen der einfachen Salze der Metalle findet bald eine dichte, gleichmäßige und feinkörnige Ablagerung statt, wie bei Eisen, Kobalt Nickel: sie kann hier so innig sein, daß unter Umständen z. B. das Nickel ler Kathode einen spiegelnden Überzug bildet. Zur Bildung größerer Kristalle, aber noch einen gleichmäßigen, fest zusammenhaftenden Überzug bilden, en Kupfer, Chrom und Zink, von denen dieses schon zur Bildung einzelner liger Auswüchse, zumal an Stellen höherer Stromdichte, also an den Rändern Kathode, neigt, eine Neigung, welche bei dem aus seiner Sulfat- oder Chloridngen sich abscheidenden Kadmium noch stärker hervortritt. In einzelnen oft in verzweigten Nadeln und Blättern, die schnell nach der Anode hinüberzubsen streben, scheiden sich aus den Lösungen ihrer einfachen Salze Silber, , Thallium, Zinn ab, während Platin aus salzsaurer Lösung als mehr oder iger feines, lockeres Pulver auf der Kathode erscheint.

Die Form der Niederschläge ist für das gleiche Salz in hohem Grade von Konzentration der Lösungen abhängig. Steigert man diese sehr, so können h Metalle, welche sonst einzelne Kristalle geben, in Gestalt dichter zusammengender Niederschläge auftreten, wie z. B. Blei[1]) aus gesättigter Nitratlösung, i[2]) aus hoch konzentrierter Chlorürlösung. Je geringer aber die Metallkonzenon wird, um so kleiner werden die abgeschiedenen Kristalle, um so lockerer Zusammenhalt; so entsteht aus verdünnteren Kupfersulfatlösungen pulveriges, ler Kathode wenig festhaftendes Kupfer, beim Blei ein schwammiges Aggregat ster Nadeln, aus Zinklösungen Zinkschwamm usf.

Eine starke Verminderung der Konzentration der abzuscheidenden Metalln an einer Kathode wird nun durch eine Steigerung der Stromdichte bet. Diese ist also ebenfalls, und wie man sieht, im wesentlichen nur mittelbestimmend für die Form der Metallniederschläge. Es bedarf einer um so eren Stromdichte, damit lockere oder pulverige Metallniederschläge entstehen, öher die Konzentration des angewandten Elektrolyten ist[3]).

Da man aber die während der Elektrolyse an einer Elektrode eintretenden armungserscheinungen, wenigstens soweit sie sich nicht auf die unmittelbar an Elektrode angrenzende Lösungsschicht beziehen, durch Bewegung des Elektron beseitigen kann, so vermag die gleiche Stromdichte aus der gleichen Metalllösung Metall in sehr verschiedener Form niederzuschlagen, je nachdem der ktrolyt mehr oder weniger lebhaft bewegt wird. Wie aber schon oben gegt wurde, bedarf es sehr energischer Bewegung der Lösungen gegen die Elekde, um die in deren Umgebung durch höhere Stromdichten bewirkten Konitrationsverminderungen auszugleichen. Diese Bewegung kann entweder dem ktrolyten erteilt werden, indem man in ihm ein schnellaufendes Rührwerk anngt, oder indem man den Elektrolyten gegen die Elektrode strömen läßt, ihn ra gegen diese spritzt[4]), oder indem man die Elektrode in lebhafte Bewegung, B. schnelle Rotation, versetzt[5]). So erhält man Kupfer aus langsam bewegter rmaler Sulfatlösung bei 0,07 Amp/qcm als lockeres Pulver; läßt man aber die Zylinder gestaltete Kathode mit einer Geschwindigkeit von 1000—3000 Umehungen in der Minute rotieren, so bildet das Kupfer auf ihr einen dichten, n kristallinen Überzug, auch wenn die Stromdichte 0,2 bis 0,3 Amp/qcm beträgt. nlich günstige Wirkungen starker Gegeneinanderbewegung von Elektrolyt und ktrode werden auch bei Zink und Nickel erzielt.

1) L. Glaser, Zeitschr. Elektroch. 7, 365, 381 (1900).
2) W. Pfanhauser, Zeitschr. Elektroch. 8, 41 (1902).
3) F. Foerster und O. Seidel, Zeitschr. anorg. Ch. 14, 106 (1897).
4) J. B. C. Kershaw, El. Rev. N. Y. 42, 405.
5) Zeitschr. Elektroch. 7, 33 (1900); Elektrochem. Ind. 1, 310 (1903).

Da die Diffusionsgeschwindigkeit durch Temperatursteigerung stets er wird, so kann auch letztere dem Eintreten zu starker Verarmungserscheinu an arbeitenden Elektroden entgegenwirken. In der Tat hat sich z. B. beim Ku die Anwendung gesteigerter Badtemperatur als dem Erscheinen dichter Nie schläge günstig erwiesen, und auch beim Golde, welches aus kalter Chloridlö leicht pulverig ausfällt, erlaubt die Benutzung heißer Chloridlösung selbst der hohen Stromdichte von 0,1 Amp/qcm kompakte Metallniederschläge zu winnen.

Die zuletzt erwähnte Stromdichte muß für die praktische elektrolyti Metallabscheidung als ausnehmend hoch bezeichnet werden. Die Neigung Metalle, bei höherer Stromdichte pulverig auf der Kathode aufzufallen, wenn nicht besondere, in ihrer Durchführung immerhin nicht kostenlose Maßnah trifft, führt zu dem praktischen Ergebnis, daß man bei elektrolytischen Me abscheidungen Stromdichten von beschränktem Betrage anwendet; solche 0,01 bis 0,02 Amp/qcm können bei gewöhnlicher oder mäßig gesteigerter Tem ratur in diesem Zweige der angewandten Elektrochemie als die normalen gel während bei andersartigen elektrochemischen Prozessen oft viel höhere Str dichten benutzt werden.

Von sehr erheblichem Einfluß ist aber auch die Natur des Salzes, welchem ein Metall in der Lösung sich befindet, auf die Form, in welche vom Strome abgeschieden wird. So gestattet eine kieselfluorwasserstoffs Lösung von Blei[1]) oder Kadmium[2]), diese sonst zur Bildung von Kristallblät oder ästeligen Auswüchsen neigenden Metalle in dichten, fein kristallinen Nie schlägen zu erhalten, welche als zusammenhängende, ebene Platten ganz solche von Elektrolyt-Kupfer oder -Zink von der Kathode abzuheben sind. gekehrt wird Zink aus ammoniakalischer Lösung in einzelnen Kristallnadeln -blättern niedergeschlagen[3]).

Besonders stark tritt der Einfluß des Elektrolyten auf die Form der ka dischen Metallabscheidung hervor, wenn die Lösung Komplexsalze enthäl deren Anionen das Metall sich befindet[4]). Meist erhält man dann sehr körnige, glatte und dichte Niederschläge, z. B. von Gold, Silber, Kupfer, Zink ihren Lösungen in Cyankali, Natriumthiosulfat oder -tartrat. Auch das so he ragend zur Bildung von Kristallnadeln neigende Zinn kann aus seiner Lösun Pyrophosphat oder Ammoniumoxalat als zusammenhängender Überzug wenig in dünner Schicht niedergeschlagen werden.

Unter Umständen ist es auch für die Form der Metallfällung nicht gl gültig, in welcher Wertigkeitsstufe ein Metall in der Lösung vorliegt. Sc scheint Blei nur dann in größeren Kristallen, wenn der Elektrolyt ausschlie zweiwertige Blei-Ionen enthält, während ein Gehalt an vierwertigem Blei in Lösung stets die Abscheidung schwammigen Bleis verursacht[5]).

Sehr merkwürdig ist der oft erhebliche Einfluß mancher zumal kolloïd Lösung befindlichen organischen Stoffe, von denen oft nur Spuren genügen

---

[1]) A. G. Betts, Elektroch. Ind. 1, 407 (1903).

[2]) H. Senn, Zeitschr. Elektroch. 11, 229 (1905).

[3]) Th. Richards und G. N. Lewis, Zeitschr. phys. Ch. 28, 3 (1899); F. Foerste O. Günther, Zeitschr. Elektroch. 6, 303 (1899).

[4]) Eine interessante Theorie dieses Verhaltens s. H. Danneel, Zeitschr. Elektroch. 9 (1903). Nach den Ausführungen von F. Haber (s. oben S. 107 u. 170) ist es wahrscheinlich, d vielen Komplexsalzlösungen die Metalle nicht durch Entladungen der mit den hoch kom Anionen im Gleichgewicht befindlichen, aber in verschwindender Konzentration vorhan Metallionen, sondern unmittelbar aus den komplexen Anionen abgeschieden werden: z. I Silber aus seiner Cyankalilösung durch den Vorgang $AgCy_2' + \ominus \rightarrow Ag + 2Cy'$. Mög weise steht auch diese besondere Art der kathodischen Abscheidung in Zusammenhang n eigenartigen Form der aus Komplexsalzen vom Strome niedergeschlagenen Metalle.

[5]) K. Elbs und F. W. Rixon, Zeitschr. Elektroch. 9, 267 (1903).

er kathodisch abgeschiedenen Metalle sehr wesentlich zu ändern. So ine Mengen in Kupfersulfatlösungen vorhandener Gelatine oder Spuren huk den Kupferniederschlag äußerst feinkörnig, sammetartig, aber üchig [1]), ganz kleine Mengen von Gelatine beseitigen völlig die auch ›rwasserstoffsaure Lösung nicht ganz fehlende Neigung des Bleis und ıms, an den Elektrodenrändern ästelig auszuwachsen [2]), und ähnliches vielen anderen Fällen beobachtet. Die organischen Stoffe gehen dabei in das Elektrolytmetall über.

›igentümliche Erscheinung beobachtet man manchmal an solchen eine Kathode durch die Oberfläche einer Metallösung geführt wird: chst nämlich oft das sich abscheidende Metall längs der Flüssigkeits- ıin als dünnes, nach oben trockenes, bald fein verästeltes, bald blatt- ilde an. Bedingt ist die Erscheinung durch geringe Mengen von ıngen, die auf der Lösung schwimmen. Auch an der Grenze zweier treten ähnliche Erscheinungen auf: die hier sich abscheidenden ten sich längs der Grenzfläche aus, ohne in eine der beiden Flüssig- ızuwachsen. Besonders beim Silber und beim Zink sind diese Tat- ›achtet worden [3]).

›rgang der elektrolytischen Metallfällung dürfte sich in Wirklichkeit : ganz so einfach abspielen, wie es nach dem bisher Gesagten chte. Man kann Metalle aus ihren Salzlösungen auch dadurch ab- ß man auf letztere chemische Reduktionsmittel einwirken läßt. Wendet verdünnte Lösungen an, so erhält man oft kolloïdale Lösungen der . braune von Silber, purpurrote von Gold. Aus ihnen können unter Umständen die Metalle in Gestalt ihrer Hydrogele ausgefällt h. in Gestalt meist dunkler, amorpher Niederschläge, welche mit er kolloïdale Lösungen geben. Sowohl diese wie die Gele sind un- ıd gehen bei Berührung mit Säuren oder Salzlösungen von selbst ieaustritt in den stabileren kristallinen, regulinischen Zustand der r. Es liegen hier Fälle vor, in welchen eine zuerst von W. OSTWALD emeinheit erkannte Regel zum Ausdruck kommt. Nach dieser sucht st verlaufender chemischer Vorgang zunächst unter möglichst geringem freier Energie stets zur nächstliegenden Reaktionsstufe zu führen; ist oft ein recht unbeständiges, ein metastabiles System und geht ,on selbst — oft noch wieder stufenweise — in das stabile System weiterem Austritt von freier Energie. Ein solches metastabiles d bei der Überführung des Systems (Metallion + Reduktionsmittel) in s Metall + Oxydationsprodukt) sind die kolloïdalen Metalle und die etalle [4]).

r Elektrolyse verdünnter Metallsalzlösungen sind bisher durch katho- risierung kolloïdale Lösungen nicht beobachtet und können hierbei ıch nicht entstehen. Dagegen liegen zahlreiche Beobachtungen [5]) vor, ı aus stark verdünnten Metallösungen der Strom an der Kathode rphe Metallniederschläge gibt, welche in längerer Berührung mit dem . zumal auch mit konzentrierteren Salzlösungen oder mit der Luft von en regulinischen Zustand übergehen unter Änderung der Farbe und

ßL, Mitteilg. des k. u. k. militär-geographischen Instituts 6, 51 (1886); F. FOERSTER, troch. 5. 512 (1899).
. BETTS a. a. O. H. SENN a. a. O.
OHLRAUSCH, Sitzungsber. d. Würzburger Phys. med. Ges. 1886; F. MYLIUS und 'iedem. Ann. 51, 593 (1894).
W. OSTWALD, Elektroch. Ind. 2. 395 (1904).
POGGENDORF, Pogg. Ann. 75, 337 (1848); F. MYLIUS und O. FROMM, Ber. d. 27, 645 (1894); F. FOERSTER und O. SEIDEL, Zeitschr. anorg. Ch. 14, 125 LMANN, Zeitschr. Elektroch. 3, 516 (1897).

unter Verdichtung. Beim Silber, Kupfer, Kadmium, Zink sind diese Ersch festgestellt; beim Platin ist das Platinschwarz durch seine besondere Bes ausgezeichnet: erst bei höherer Temperatur geht es in graues Platin die Wärmeentwicklung dabei kann ein Erglühen veranlassen. Mehre „schwarzen Metalle", wie das schwarze Silber oder das schwarz (welches z. B. aus neutraler $0{,}1$-$n\,CuSO_4$-Lösung mit 0,1 Amp/qcm wird), oder das Platinschwarz, haben sich als schwach wasserstoffhaltig und geben beim Übergang in den regulinen Zustand den Wasserstoff dies für das Auftreten dieser Substanzen wesentlich ist, ist noch eine offen Aber auch Gele sind niemals rein (s. o. S. 93), und es ist Tatsache, Eingehen kleiner Mengen von metallischen Verunreinigungen in elekt niedergeschlagene Metalle dem Auftreten schwarzer Metalle sehr günstig die Anwesenheit kleiner Mengen von Bleisalzen in einer zur Erzeug Platinschwarz dienenden Platinlösung (S. 76). Mit dem Auftreten solcher Zwischenstufen aus verdünnten Metallsalzlösungen dürfte es zusammenhä aus solchen so leicht pulverige Metallniederschläge auf der Kathode

Ebenfalls als ein metastabiles Zwischenprodukt, dessen Natur freil völlig rätselhaft ist, muß das zuerst von Gore entdeckte „explosive Anti angesehen werden. Während aus der Lösung von sulfantimonsaurem Na_3SbS_4, also einem seiner Komplexsalze, sehr reines Antimon in fein kr Platten vom Strome sich abscheiden läßt[2]), wird bei gewöhnlicher Tempe einer salzsauren Lösung von mindestens 10 % Antimonchlorid auf der ein dichter, stahlblanker Überzug niedergeschlagen, welcher keine kristalline erkennen und sich bei ganz niederer Temperatur zu feinstem Pulver läßt. Bei gewöhnlicher Temperatur aber zerfällt diese Substanz durch oder Schlag mit explosiver Heftigkeit unter starker Wärmeentwicklung stoßung von Antimontrichloriddämpfen in ein metallisch aussehendes welches beim Erhitzen zu gewöhnlichem Antimon schmilzt und dabei Mengen von $SbCl_3$ abgibt. Insgesamt enthält das bei 15° gewonnene Antimon 4,5 bis 10,5 % $SbCl_3$, wenn im Elektrolyt 10 bis 85 % dieses vorhanden sind; das Antimonchlorid ist im explosiven Antimon nicht unreinigung mechanisch eingeschlossen, sondern gehört zu dessen che Eigenart.

d) Das Verhalten von Anionen bildenden Elementen an der Kat

Anhangsweise sei hier noch das Folgende erwähnt: Wie oben schon veranlaßt kathodische Polarisierung an einer Elektrode, deren Eigenpotential ein Anionen bildendes Element, z. B. ein Halogen, bestimmt ist, also $-\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{n} \log \frac{k c_{x_2}}{(c_{x'})^2}$ gegeben ist, denjenigen Vorgang, welcher den des Potentials im gleichen Sinne verschiebt, wie die kathodische Polari d. h. dasselbe positiver macht. Ein solcher Vorgang ist hier der im Sinn Gleichung

$$X_2 + 2\ominus \rightarrow 2X'$$

verlaufende, welcher, indem er sich vollzieht, eine Verkleinerung von c_{x_2} eine Vermehrung von $c_{x'}$ bewirkt. Demgemäß verschwinden an einer kathode freie Halogene, indem sie zu Halogenionen reduziert werden, wie Metallionen hier zu Metallen reduziert werden.

---

[1]) Phil. Mag. [4] 9, 73 (1855); neuere Arbeiten rühren besonders her von E. und W. E. Ringer, Zeitschr. phys. Ch. 47, 1 (1904), E. Cohen, E. Collins und Th. Str ebenda. 50, 291 (1904).

[2]) Zeitschr. Elektroch. 2. 524 (1896).

Besonders interessant treten diese Beziehungen an einer aus elementarem ur bestehenden Kathode hervor. Diese ist metallisch leitend und entsendet, alilauge kathodisch polarisiert, Telluranionen Te'' in Lösung: $Te + 2\ominus \rightarrow Te''$, he dieser an der Kathode eine tiefrote Farbe erteilen. Gelangt dann rote Lösung des Kaliumtellurids an der Oberfläche der Flüssigkeit unter Einfluß des Luftsauerstoffs, so oxydiert dieser im Sinne der Gleichung: $' + O + H_2O \rightarrow Te + 2\,OH'$ hier wieder das Tellurid zu Kali und freiem lur, welches als dunkle Wolke sich abscheidet[1]).

2. Das Verhalten der Metalle an der Anode.

a) Allgemeines.

Wird eine metallische Elektrode anodisch polarisiert, so kann sie, wie in pitel 9 gezeigt, dem dadurch auf sie ausgeübten Zwange entsprechen, indem Metallionen in den Elektrolyten entsendet, sich auflöst. Eine weitere Möglichit besteht darin, daß unter der Wirkung anodischer Polarisierung Anionen entlen werden. Da im allgemeinen die Eigenpotentiale der Metalle viel positiver d als diejenigen der Anionen bildenden Elemente, so ist meist zu deren Abheidung eine stärkere anodische Polarisierung erforderlich als zur Auflösung von tallen. Bezüglich der Verwirklichung dieser Möglichkeiten können nun drei le eintreten:

1. Die ganze anodische Stromarbeit wird durch den Vorgang $M + n\oplus \rightarrow M^{n\oplus}$ lso Bildung von Kationen) gedeckt, die Anode ist eine lösliche Anode; dies ft zu z. B. bei Anoden aus Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Kadmium, Zink, welche die Lösungen ihrer Salze tauchen.

2. Die anodische Stromarbeit wird ausschließlich durch den Vorgang

$$X^{m\ominus} + m\oplus \rightarrow mX$$

so Entladung von Anionen) bestritten, die Anode ist eine unlösliche Anode. es trifft ganz streng zu nur an Anoden aus Platin, und annähernd streng an oden aus Iridium, Palladium, Eisen oder Nickel, bei den beiden letzteren mal, wenn sie in Alkalilauge als Anoden dienen.

3. Die anodische Stromarbeit besteht gleichzeitig in einer Metallauflösung d einer Entladung von Anionen, die Anode ist eine teilweise lösliche Anode. r Fall, daß an einer Kupferanode in Natronlauge gleichzeitig Kupferoxyd und serstoff entstehen, oder daß an einer Goldanode in kalter Salzsäure Gold sich t und zugleich Chlor sich entwickelt, gehört hierher.

Es soll im folgenden zunächst nur von löslichen Anoden die Rede sein und äter soll der teilweise oder vollständige Verlust der Löslichkeit von Metallektroden durch den Eintritt des sogenannten passiven Zustandes näher örtert werden.

b) Das Verhalten löslicher Anoden.

1. Das Potential sich lösender Anoden.

Das Inlösunggehen eines Metalles an der Anode ist die Umkehrung seiner scheidung an der Kathode. Taucht ein lösliches Metall in die Lösung eines iner Salze, so wird, wenn die kathodische Abscheidung dieses Metalles Arbeit gegen ssen Lösungsdruck erfordert, wie bei Zink, bei seiner Auflösung unter anodischer larisierung die gleiche Arbeit gewonnen werden, und wenn die Metallabscheidung, e bei Kupfer, einen Arbeitsgewinn bedeutet, so wird die anodische Auflösung

[1]) G. Magnus, Pogg. Ann. 17, 521 (1829); J. C. Poggendorf, ebenda 75, 349 (1848).

die gleiche Arbeit verbrauchen. Besteht also eine lösliche Anode aus dem Metall wie dasjenige ist, welches aus der Lösung an der Kathode niederge wird, so hat die Gesamtarbeit an den Elektroden den Betrag Null, u Strome fällt keine andere Arbeit zu als die an der Anode in den Elel übergehenden Metallionen nach der Kathode zu transportieren, d. h. die Kl spannung ist jetzt nur $= JW$, und wird erst gleich Null, wenn auch $J =$ d. h. unter solchen Bedingungen kann mit beliebig kleinen Spannungen durchgang durch den Elektrolyten erfolgen. Das ist aber die Erscheinun theoretische Wichtigkeit für das Verständnis des Faradayschen Gesetzes die elektrolytische Dissoziationstheorie oben (S. 47) hervorgehoben wurde.

Das eben Erörterte ist nun streng genommen ein Idealfall. Das P einer löslichen Anode ist nach der Nernstschen Formel bedingt durch di zentration der unmittelbar angrenzenden Lösung. Bei endlicher Stromdicl diese aber, ganz ähnlich wie die Lösung an der Kathode durch die Entl verarmt, durch das Inlösunggehen der Anode gegenüber dem übrigen Elek sich konzentrieren, weil mehr Metallionen an der Anode in den Elektrolyten tr gleichzeitig von hier fortwandern und wegdiffundieren. Ebenso wie dort d armungen können hier die Anreicherungen an Metallionen auch durch Beweg Elektrolyten zum größten Teil, nicht aber ganz, beseitigt werden. Dadurch aber zwischen Anode und Kathode, wenn sie aus demselben Metall besteh Konzentrationskette, deren positiver Pol an der Anode liegt, deren EMK Rolle einer freilich nur kleinen Polarisationsspannung spielt. Diese wird um so größer sein, je geringer die Flüssigkeitsbewegung und je höher die dichten an den Elektroden sind; bei sehr kleinen Strömen ist sie prak vernachlässigen, und dann gilt streng, daß die Polarisationsspannung bei Be löslicher Anoden und von Kathoden desselben Metalles Null beträgt.

Die Steigerung der Konzentration einer Metallsalzlösung ist begrenzt d Sättigung der Lösung mit dem Metallsalz. Ist die Stromdichte so groß, daß mittelbar an die Anode angrenzende Lösungsschicht durch das Metallsalz wird, so kristallisiert es auf der Anode aus und überzieht diese mit einer erh Widerstand bietenden Salzhaut. Diese Möglichkeit ist ein zweiter Grund da man bei der elektrolytischen Darstellung von Metallen, zumal da, wo lösliche benutzt werden, und das in der Lösung vorhandene Salz nicht sehr löslich hohe Stromdichten gern vermeidet.

II. Das Verhalten einer chemisch einheitlichen, löslichen Anode.

Betrachten wir nun den Vorgang des Inlösunggehens einer Anod genauer, indem wir zunächst ein einheitliches Anodenmaterial und zwar ein annehmen, welches nur eine Art von Ionen zu geben vermag, wie Silb Zink. Alsdann sollte die Anode eine genau durch die Strommenge, als die Coulombs oder Amperesekunden, gegebene Menge von Ionen in die entsenden. Aber schon dies ist nicht immer ganz genau zutreffend. De beim Silber, dessen Verhalten im Hinblick auf das Silbercoulometer b genau untersucht ist, fanden TH. RICHARDS und HEIMROD[1]), daß an de ein wenig mehr Silber in Lösung ging als dem Vorgange $Ag + \oplus \rightarrow$. sprechen konnte. Sie nehmen an, daß diese eine gewisse, übrigens du rührung mit Silber wieder aufzuhebende, Übersättigung der Lösung a herbeiführende Erscheinung darin besteht, daß von der Anode auch K $(Ag_n)^{\cdot}$ als einwertige Ionen in kleinem Umfange in die Lösung übertrete größten Teil zerfallen derartige Komplexe unmittelbar an der Anode in $Ag + Ag^{\cdot}$, und das dabei entstehende Silber bedeckt als dünnes schwarze als sogenannter Anodenschlamm, die Anode.

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 41, 302 (1902).

Das Zurückbleiben von Anodenschlamm bei der anodischen Auflösung eines isch einheitlichen Metalles tritt sehr oft ein, dürfte aber oft im wesentlichen eine andere Ursache als die eben erörterte zurückführbar sein. Die einzelnen chen eines und desselben Metallstückes können nämlich untereinander mechah verschieden sein: die äußere Schicht des Metalles kann z. B. durch Walzen r Pressen besonders dicht sein, oder beim schnellen Erkalten eines Gußstückes en die zunächst erstarrten äußeren Teile durch die Volumenänderungen der er erstarrenden inneren Teile gespannt oder zusammengedrückt werden. Da aber die elektrolytische Lösungstension (vgl. S. 120) eines Metalles der Ausdruck er freien Energie ist und diese durch die Wirkung äußerer mechanischer ite sehr wohl kleine Änderungen erfahren kann, so werden die mechanisch chieden beeinflußten Metallteilchen auch kleine Unterschiede ihres Lösungsdes aufweisen. Der Strom aber sucht stets die geringste Arbeit zu leisten, t daher zunächst die leichter löslichen Anteile und läßt schwerer lösliche Teilen zurück. Gelangen diese dabei in schlechten Kontakt mit der Anode, so bleiben sie sich noch mehr der Wirkung des Stromes und gehen in den Anodenlamm über. Ein vollkommen restloses Inlösunggehen einer starren Anode ist n im allgemeinen nicht zu erwarten, auch wenn sie chemisch einheitlich ist.

Der Einfluß der mechanischen Bearbeitung eines Metalles auf seine Löslichkeit Anode[1]) tritt namentlich in der Tatsache hervor, daß gewalzte Anoden wenigstens rflächlich sich oft viel schwerer lösen als gegossene und in üblicher Weise ell erkaltete. Dies kann dahin führen, daß die oberflächlichen, von der chanischen Bearbeitung getroffenen Schichten der Anode beim Lösen zum len Teil übrig bleiben, während die darunter liegenden Teile gelöst, die Anode gleichsam ausgehöhlt wird[2]). Dies ist bei technischem (bleihaltigem) k wie bei Silber beobachtet.

III. Das anodische Verhalten von Legierungen.

Der oben vorausgesetzte Fall, daß ein chemisch einheitliches Metall als de dient, ist praktisch immer nur mehr oder weniger angenähert zu verwirken, da absolut reine Metalle streng genommen nicht herstellbar sind.

Das anodische Verhalten von Legierungen wird offenbar stetig übergehen dasjenige scheinbar chemisch einheitlicher Stoffe.

Eine Legierung ist ein Gemenge mehrerer, mindestens in chemisch nachsbarer Menge vorhandener Metalle: sie kann unter Umständen auch kleine ngen von Metalloxyden, -sulfiden, -phosphiden, -karbiden usf. enthalten, muß er stets durchaus metallische Eigenschaften besitzen. Es sei hier lediglich der fachste Fall erörtert, daß die Legierung aus zwei Metallen A und B besteht.

Eine solche Legierung ist im starren Zustande fast stets inhomogen. Für Bestandteile des in der Legierung vorliegenden Gemenges kommen folgende le in Betracht[3]):

1. A und B vermögen sich nicht miteinander zu verbinden: Es kristallisiert s dem zunächst homogenen Schmelzfluß beim Erkalten allmählich derjenige standteil aus, für welchen die Schmelze den Sättigungsgrad erlangt, etwa A: m gelangt B in der verbleibenden Mutterlauge in immer größere Konzention und erniedrigt deren Schmelzpunkt immer tiefer unter denjenigen des nen Metalles A. Endlich ist dadurch bei der immer tiefer gewordenen Temper auch die Sättigung der Mutterlauge mit B erreicht, und dies kristallisiert enfalls mit aus; dadurch aber wird der Rest bei der herrschenden Temperatur reich an A, und dieses kristallisiert alsbald mit, usf. Jetzt erstarrt also die

[1]) Auch bei der rein chemischen Auflösung in Säuren zeigen dichtere Teile sich als wer löslich als weniger dichte Teile.

[2]) F. Mylius und R. Funk, Zeitschr. anorgan. Ch. 13, 151 (1897).

[3]) Vgl. Handbuch der angewandten physikal. Chemie: A. Findlay, Die Phasenregel und e Anwendungen.

Mutterlauge im ganzen zu einem sehr innigen Gemisch von A und B und zwar dem niedrigst schmelzenden, dem sogenannten eutektischen Gemenge, welches nun die zuvor ausgeschiedenen Kristalle von A miteinander verkittet.

2. A und B können sich miteinander zu einer oder mehreren, nach atomistischen Verhältnissen zusammengesetzten, Verbindungen vereinigen. Jede solche Verbindung spielt dann die Rolle eines Einzelindividuums für die Erstarrungsverhältnisse. Geben etwa A und B nur die Verbindung A_xB_y, so spielt diese, solange von A mehr in einer Schmelze vorhanden ist als dieser Formel entspricht, gegenüber A die Rolle von B im Falle I, und sobald B im Überschuß ist, ihm gegenüber die von A. In der erstarrten Legierung befindet sich dann im ersten Falle, je nachdem im Schmelzflusse A oder A_xB_y zuerst die der Sättigung entsprechende Konzentration erreicht, A oder A_xB_y neben einem sehr innigen Gemisch von A und A_xB_y, und im zweiten Falle das eutektische Gemisch von A_xB_y und B gegenüber A_xB_y oder B.

Diese Verhältnisse werden dadurch oft verwickelter, daß der sich ausscheidende Bestandteil auch im festen Zustande ein Lösungsvermögen für seinen Legierungspartner hat. Statt reiner Kristalle von A und B oder A_xB_y scheiden sich dann feste Lösungen aus, z. B. von B in A, oder von A oder B in A_xB_y usf. Diese festen Lösungen, in denen der lösende Körper meist ein geringeres Lösungsvermögen auf den anderen ausübt als im flüssigen Zustande, spielen dann die Rollen der Einzelindividuen in obigen Fällen, jedoch mit dem Unterschiede, daß ihre Zusammensetzung keine konstante, sondern eine je nach der Zusammensetzung der Legierung variable ist. Haben beide Teile auch im festen Zustande ein erhebliches, aber begrenztes Lösungsvermögen für einander, so werden, wenn eine Reihe von Legierungen in Betracht kommen, in denen immer mehr B zu A gesetzt wird, die zunächst ausgeschiedenen Kristalle stetig an B zunehmen, bis zur Sättigung daran. Von nun an gesellen sich ihnen Kristalle von B zu, die mit A gesättigt sind; das gegenseitige Mengenverhältnis beider Kristallarten verschiebt sich immer mehr zugunsten der letzteren Kristalle, und endlich sind diese nur allein die sich ausscheidenden. Von nun an entsteht wieder nur eine, in ihrer Zusammensetzung dem reinen Metall B sich stetig nähernden Kristallart.

Das Potential eines Gemenges von zwei einzelnen Metallen[1]) bestimmt offenbar sein Verhalten als Anode; sein Wert ist stets der des positiveren von beiden Metallen, solange auch nur kleine Mengen desselben an der Oberfläche der Legierung frei vorhanden sind[2]).

Befindet sich das positivere Metall aber in fester Lösung in einem negativeren Metall, so ist jetzt seine Lösungstension eine geringere als die des freien Metalles, ganz so wie der Dampfdruck des in Wasser gelösten Äthers kleiner ist als der des reinen Äthers. Ganz dasselbe gilt für eine feste Lösung eines negativeren Metalles durch ein positiveres für den Lösungsdruck des letzteren, gleich wie auch der Dampfdruck des Wassers durch gelösten Äther vermindert wird. Treten solche feste Lösungen auf, so wird also das Potential der Legierungen mit zunehmender Menge des negativeren Bestandteiles sich dessen Eigenpotential allmählich und stetig nähern. Bestehen zwei gesättigte feste Lösungen in mannigfachen Mengenverhältnissen nebeneinander, so entspricht diesem Gleichgewicht ein konstanter Lösungsdruck, ganz wie das System Wasser-Äther einen unveränderlichen Dampfdruck bei konstanter Temperatur besitzt, solange mit Wasser gesättigter Äther und mit Äther gesättigtes Wasser nebeneinander bestehen.

Beispiele für diese dem Falle 1 entsprechenden Möglichkeiten sind Kadmium-Zinn- sowie Kupfer-Silber- und Blei-Wismut-Legierungen. Die Potentiale der ersteren

[1]) Vgl. W. Ostwald, Allgem. Ch. II, 1, 906; W. Nernst, Zeitschr. phys. Ch. 22, 539 (1897); A. Ogg, ebenda 27, 285 (1898); vgl. auch F. Haber, Zeitschr. Elektroch. 8. 541 (1902); W. Reinders, Zeitschr. phys. Ch. 42, 225 (1903).

[2]) St. Lindeck, Wiedem. Ann. 35, 311 (1888).

iber Kadmium bzw. der zweitgenannten Legierungen gegenüber Kupfer in len Sulfatlösungen bestimmte HERSCHKOWITSCH[1]):

Kadmium-Zinn		Kupfer-Silber	
ularprozente *Cd*	EMK für $Cd/n\text{-}CdSO_4/$ Legierung in Millivolt	Molekularprozente *Cu*	EMK für $Cu/n\text{-}CuSO_4/$ Legierung in Millivolt
89,3	0,2	94,9	−11,0
57,1	0,2	91,3	−12,0
41,8	0,0	57,5	−13,6
25,8	0,4	23.1	−27,0
10,7	−0,2	16,5	−29,6
5,3	−0,4	6,6	−37,0
2,7	−2,6	1,7	−70,0
1,1	−137,6		
0	−163		

Im Falle Kadmium-Zinn ist, wie man sieht, das Potential der Legierung fast iweg von dem des Kadmiums nicht verschieden, und erst von sehr kleinem aiumgehalt an geht das Potential schnell aber stetig in das des Zinns über, ies wohl kleine Kadmiummengen zu lösen vermag. Beim Kupfer-Silber gen tritt schon von recht hohem Kupfergehalt an allmählicher Potentialabfall das Kupfer ist wohl im festen Silber gelöst, wie es auch die Farbe der erung andeutet. Der Fall des Nebeneinanderbestehens zweier gesättigten n Lösungen endlich ist von SHEPHERD[2]) für Bleiwismutlegierungen in Blei-id beobachtet: deren Potential steigt, bis dem Blei 10% *Bi* zugefügt ist, it dann konstant bis etwa 90% *Bi* in der Legierung vorhanden sind und steigt nun an stetig auf den Wert des reinen Wismuts. Hier sind also offenbar Legierungen 90% *Pb*, 10% *Bi* und 10% *Pb*, 90% *Bi* die beiden ge-gten festen Lösungen.

Scheidet sich ein in einem zweiten gelöstes Metall beim Erstarren der Legierung hemischer Verbindung mit diesem aus, so ist dieser Fall ein Analogon m, daß ein Körper, etwa aus Wasser, mit Kristallwasser kristallisiert. Wie dessen npfspannung meist sehr erheblich geringer ist als die des reinen Wassers, so ist uch mit der Lösungstension von Kristallmetall. Darauf beruht das oft benutzte fahren, bei Gegenwart eines Überschusses des positiveren Metalles etwaige bindungen desselben mit einem negativeren zu isolieren, indem man durch ge-ete Lösungsmittel den Überschuß des reinen Metalles beseitigt, während ie Verbindung ungelöst zurückbleibt. So wurden z. B. aus überschüssigem k Zn_2Cu[3]), aus überschüssigem Aluminium $AuAl$, $NiAl_3$, Pt_3Al_{10}[4]), $MgAl_4$[5]), i überschüssigem Magnesium $AlMg_2$[5]), aus überschüssigem Kadmium $MgCd$[6]), Cd_3[7]), aus überschüssigem Zinn $PtSn_4$, $RhSn_3$, $IrSn_3$, $RuSn_3$[8]), Cu_3Sn[9]) w. stetig zinnreichere Kristalle (feste Lösungen?), aus überschüssigem Eisen

[1]) Zeitschr. physik. Ch. 27, 123 (1898). Vgl. auch A. P. LAURIE, Journ. Chem. Soc. 1888, 54; 1889, 677; Philos. Mag. [6], 33, 94.
[2]) Journ. Phys. Chem. 7, 15 (1903).
[3]) H. LE CHATELIER, Compt. rend. 120, 835 (1895).
[4]) O. BRUNCK, Ber. d. D. chem. Ges. 34, 2733 (1901).
[5]) O. BOUDOUARD, Compt. rend 132, 1325 (1901).
[6]) Derselbe, ebenda 133, 1003 (1901).
[7]) C. T. P. DENSO, Zeitschr. Elektroch. 9, 135 (1903).
[8]) H. DEBRAY, Compt. rend. 104, 1470, 1577, 1667 (1887).
[9]) H. LE CHATELIER a. a. O., F. FOERSTER, Zeitschr. anorgan. Chem. 10, 309 (1895).

WFe_2 [1]), CFe_3 [2]) usf. durch Behandeln der Legierungen mit verdünnten S
oder mit Salmiaklösung als kristalline Verbindungen abgeschieden.

Das Potential einer Legierung, in welcher solche Verbindungen enth sind, wird, solange der Gehalt der Legierung an positiverem Metall noch g ist, als in der an diesem reichsten Verbindung, das des reinen Metalles sei dieses ja frei im Überschusse neben der Verbindung vorliegt, sofern feste Li ausgeschlossen ist. Sobald aber die Legierung die Zusammensetzung der bindung hat, wird das Potential schnell abfallen. Sofern die Verbindung positiveres Potential besitzt, als der reine negativere Legierungspartner, dessen Potential das der Legierung werden. Dieser Fall tritt z. B. ein bei Z Kupfer- und Zink-Silberlegierungen, deren Potentiale gegen Zinn in gesätt Chlorürlösung bzw. Zink in normaler Sulfatlösung von HERSCHKOWITSCH folgen maßen gefunden wurden:

Zinn-Kupfer		Zink-Silber	
Molekularprozente *Sn*	EMK für $Sn/SnCl_2/$ Legierung in Millivolt	Molekularprozente *Zn*	EMK für *Zn/n-Zn* Legierung in Mill
80,9	0,3	89,0	16,0
68,1	0,4	86,3	16,0
49,7	0,6	85,35	18,0
34,5	5,5	82,64	144
30,3	18,0	80,85	224
28,19	125	77,09	720
25,43	195	68,4	874
20,7	190	57,9	896
11,8	188	41,5	870
0	190	0	950

Der Verlauf dieser Potentiale (Kurve III u. IV), sowie der oben angege von *Cd*—*Sn* (Kurve I), und *Cu*—*Ag* (Kurve II) ist durch die nebenstel Kurvenzeichnung (Fig. 63) veranschaulicht. Der schroffe Abfall der K *Sn*—*Cu* tritt ein, wenn die Zusam setzung $SnCu_3$, derjenige der l *Zn*—*Ag*, wenn Zn_4Ag erreicht is ersteren Falle tritt auch sofort Potential des Kupfers auf, und i Tat wird dieses Metall auch $SnCu_3$-Kristalle nicht aus seiner sauren Chlorürlösung gefällt, ist nicht negativer als diese Verbin

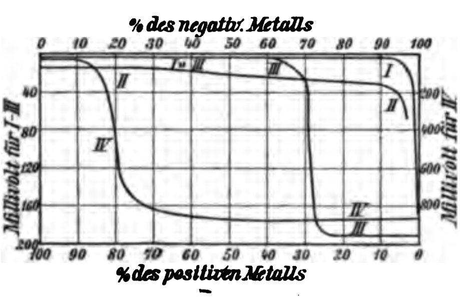


Fig. 63.

Löst sich nun unter dem E anodischer Polarisierung eine starr gierung, so ist zu beachten, d stets nur die an die Lösung grenz Oberflächenschichten sind, deren Potential für den Lösungsvorgang maßge ist. Es wird also nur so lange der positivste Legierungsbestandteil in L gehen, als er von der Lösung auch erreicht werden kann. Das hängt nu allem von der Menge des positiven Bestandteiles ab, da diese offenbar d Angriffsfläche entspricht. Daneben ist auch die Struktur der Legierung

[1]) A. R. BEHRENS und H. VAN LINGE, Zeitschr. analyt. Chem. 33, 513 (1894).
[2]) F. MYLIUS, F. FOERSTER und G. SCHÖNE, Zeitschr. anorgan. Chem. 13, 38 (1896).

mmend: in je größeren Teilen der positivere Bestandteil vorliegt, um so weiter en die Angriffskanäle sein, durch welche der Elektrolyt auf tiefere Teile n kann.

Man ersieht aus diesen Überlegungen, daß eine Trennung zweier miteiner legierten Metalle durch anodische Auflösung sehr oft untunlich oder destens unvollständig sein wird. Eine weitgehende Entziehung nur des positen Teiles einer Anode durch elektrolytische Auflösung ist nur dann möglich, n er in der Legierung stark überwiegt. Der dabei zurückbleibende Anodenlamm enthält die edleren, d. h. negativeren Bestandteile der Legierung. Daß e aber in reiner Form, frei von dem positiven Metalle, zurückblieben, ist nach n oben Dargelegten nicht zu erwarten.

Die tatsächlichen, sehr mannigfachen Erscheinungen erhellen am besten aus enden, den vorliegenden Beobachtungen entnommenen Beispielen.

Besteht die Anode aus hochgereinigtem, sehr wenig Blei und Kadmium ent-endem Zink, so bildet dieses große Kristalle, zwischen denen die die Vereinigungen enthaltende Mutterlauge als eutektische Mischung erstarrt ist. Die dieser mit dem insgesamt vorhandenen Blei oder Kadmium in Berührung befichen Anteile des Zinks können beim Erstarren gewisse Mengen jener Metalle ist behalten. Diese aber vermindern den Lösungsdruck des Zinkes. Der Strom et genug reines Zink vor und läßt nun die dessen Kristalle umgebenden vereinigten Teile ungelöst, obgleich in ihnen der Gehalt an fremden Stoffen ge-ntlich unter 0,1 % herabgehen kann [1]. Je höher durch Steigerung der Strom-te das Anodenpotential wird, um so weniger werden natürlich auch diese nen Unterschiede der Lösungstension sich betätigen, um so ärmer an Zink wird Rückstand sein.

In einer Bleiantimonlegierung kann gegenüber einer Lösung von Bleisiliko-rid, selbst wenn der Antimongehalt 10 % beträgt, auch bei niedriger Stromhte, von etwa 0,006 Amp/qcm, das Blei aus dem zurückbleibenden Antimon n Strome so weit herausgelöst werden, daß der Anodenrückstand nur 30,0 % *Pb* thält. Bei der Stromdichte 0,01 Amp/qcm geht aber aus solcher Anode beits Antimon mit in Lösung.

Eine Silber-Kupfer-Legierung mit 50 bis 60 % *Cu* kann dagegen auch bei keiner Stromdichte nicht anodisch gelöst werden, ohne daß auch Silber in den lektrolyten übertritt.

Behandelt man eine Kadmiumanode, welche 5 bis 10 % *Cu* enthält, in neu-aler Kadmiumsulfatlösung mit einer Stromdichte von etwa 0,01 Amp/qcm, so interbleibt auf der Anode eine dicke, weiche Schicht der kristallinen Verbindung $CuCd_3$ [2]. Da diese selbst 84,15 % *Cd* enthält, ist der Rückstand verhältnis-mäßig nur wenig kadmiumärmer als die ursprüngliche Legierung, und enthält z. B., wenn in dieser 5 % *Cu* vorhanden waren, etwa $^1/_3$ der ursprünglichen Kadmiummenge der Anode. Ist die Stromdichte aber wesentlich größer als die angegebene, so wird auch das Kristallkadmium der Verbindung gelöst, es hinterbleibt auch freies Kupfer an der Anode, doch können auch kleine Mengen desselben jetzt mit in Lösung gehen, da $CuCd_3$ sich auch im ganzen lösen kann. Eine weitgehende Trennung von *Cu* und *Cd* wird also durch anodische Lösung gar nicht möglich sein.

Wird eine Zinnplatte mit 10 % Kupfer in Zinnchlorür als Anode benutzt, so geht Zinn in Lösung, während graue Kristalle als Anodenschlamm zurückbleiben, welche mehr Zinn enthalten als der Verbindung Cu_3Sn entspricht. Dieser Rückstand ist also viel ärmer an Zinn, als der obige an Kadmium, er bleibt auch bei verhältnismäßig hoher Stromdichte unangegriffen. Enthält aber die Anode

[1] F. MYLIUS und O. FROMM, Zeitschr. anorgan. Chem. 9, 163 (1895).
[2] P. DENSO, Zeitschr. Elektrochem. 9, 135 (1903).

60% *Cu* (der Formel Cu_3Sn entsprechen 61,17% *Cu*), so kann jetzt nur Lösung erfolgen durch Zersetzung von Cu_3Sn, unter Abgabe von Zinn. Sobald nun die Oberfläche zinnfrei ist, muß sich Kupfer lösen, dann wieder Zinn usf., so daß also jetzt die Legierung als Ganzes sich löst. Ganz ähnlich verhält sich eine Anode aus technischem Messing, welches stets kupferreicher ist als Zn_2Cu, und viele andere Legierungen, in denen der elektropositive Bestandteil nicht stark überwiegt.

IV. Wie verhält sich eine Metallanode, welche mehrere Arten von Ionen liefern kann?

Noch nicht ganz im gleichen Maße experimentell geklärt wie die oben geschilderten Verhältnisse sind die Tatsachen, nach denen man die Frage beantworten kann: Wie verhält sich ein Metall als Anode, welches verschiedenwertige Ionen zu bilden vermag? Die Erscheinungen liegen hier dadurch verwickelt, daß die an sich schon recht mannigfachen, allein durch die Potentialverhältnisse gegebenen Möglichkeiten noch durch Reaktionswiderstände, welche unter Umständen der Ionenbildung entgegentreten können, gestört werden. Betrachten wir, wie es im Vorangehenden durchweg geschah, zunächst nur solche Fälle, in denen der anodischen Lösung von Metallen keine besonderen Widerstände entgegentreten, so ergibt sich die Antwort auf obige Frage lediglich im Hinblick auf die Potentialverhältnisse eines Metalles gegen die Lösungen seiner verschiedenen Ionen. Angenommen, es handele sich um ein Metall *M*, welches zwei verschiedenwertige Ionen zu geben vermag, von denen das der niederen Wertigkeit mit M_n, das der höheren mit M_h bezeichnet sei, und deren Wertigkeit *n* bzw. *h* positiven Ladungen entspricht, so können drei verschiedene Vorgänge und demgemäß drei Potentiale in Frage kommen, nämlich

I. das, welches dem Übergange des Metalles in die niedere Verbindungsstufe entspricht:

I. $$\varepsilon_{M \to M_n} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_M}{p_{M_n}} \; ,$$

II. das, welches dem Übergange des Metalles in die höhere Verbindungsstufe entspricht:

II. $$\varepsilon_{M \to M_h} = \frac{RT}{hF} \ln \frac{P_M}{p_{M_h}} \; ,$$

III. das, welches dem Übergange der niederen in die höhere Verbindungsstufe entspricht:

III. $$\varepsilon_{M_n \to M_h} = \frac{RT}{(h-n)F} \ln \frac{K p_{M_n}}{p_{M_h}} \; .$$

Denken wir uns den Übergang eines Grammatoms eines Metalles in sein höherwertiges Ion einmal unmittelbar verlaufend, und ein andermal zunächst zum niederwertigen Ion und erst von diesem zum höherwertigen geführt, so können die auf beiden Wegen zu erhaltenden oder aufzuwendenden Beträge an elektrischer Arbeit keine verschiedenen sein, weil ganz allgemein bei konstant gehaltener Temperatur die einen umkehrbaren Vorgang begleitenden Energieänderungen unabhängig sind von dem Wege, auf welchem er verläuft. Die elektrische Arbeit, welche auf dem erstgedachten Wege gewonnen wird, beträgt

$$hF \cdot \varepsilon_{M \to M_h} \; ;$$

diejenige, welche der Vorgang auf dem zweiten Wege liefert, ist

$$nF \cdot \varepsilon_{M \to M_n} + (h-n)F \cdot \varepsilon_{M_n \to M_h} \; .$$

ide Beträge sind gleich, also folgt:

$$\varepsilon_{M \to M_h} = \frac{n \cdot \varepsilon_{M \to M_n} + (h - n)\varepsilon_{M_n \to M_h}}{h} .$$

Hierbei ist vorausgesetzt, wie aus der Ableitung der Formel erhellt, daß die Konzentration von M_n für Potential I und III die gleiche ist, und ebenso dieenige von M_h für Potential II und III. Diese von R. LUTHER[1]) gefundene wichtige Beziehung lehrt, daß das zweite der oben genannten Potentiale stets zwischen den Werten des ersten und dritten liegt, wofern nicht alle drei Potentiale einander gleich sind. Für die gegenseitige Lage der drei Potentiale I, II und III bestehen dann zwei Möglichkeiten: entweder das erste Potentiale $\varepsilon_{M \to M_n}$ ist das positivste und das dritte $\varepsilon_{M_n \to M_h}$ das negativste, oder umgekehrt, das letztere ist das positivste und das erstere das negativste. Wir wollen diese beiden Möglichkeiten als Fall A und B bezeichnen. Wenn wir von links nach rechts immer negativere Potentiale angeben, so bestehen die Potentiallagen:

	I	II	III
im Fall A	$\varepsilon_{M \to M_n}$;	$\varepsilon_{M \to M_h}$;	$\varepsilon_{M_n \to M_h}$
	III	II	I
im Fall B	$\varepsilon_{M_n \to M_h}$;	$\varepsilon_{M \to M_h}$;	$\varepsilon_{M \to M_n}$.

Die Potentiale I—III sind nun in ihrem Betrage abhängig von den Ionenkonzentrationen in den Lösungen, auf welche sie sich beziehen, und zwar in dem Sinne, daß I immer negativer wird, wenn p_{M_n} wächst, III aber dadurch immer positiver wird, zumal wenn zugleich p_{M_h} abnimmt; letzterer Umstand macht aber auch II immer positiver. Die Luthersche Beziehung lehrt nun, daß wie immer M_n und M_h sich ändern, das Potential II stets zwischen I und III liegt. Aber es kann der Wechsel der Konzentrationen von M_n und M_h es dahin bringen, daß I und III gegenüber II ihren Platz tauschen. Soll für ein Metall ausgesagt werden, ob bei ihm Fall A oder Fall B vorliegt, so kann das also nur für bestimmt abgegrenzte Konzentrationen geschehen. Wir wollen annehmen, daß die Potentialwerte, welche zur Kennzeichnung der Fälle A und B dienen, auf gleiche Ionenkonzentrationen von M_n und M_h, etwa die Konzentration von je 1 Grammion im Liter, bezogen sind. Solche Ionenkonzentrationen sind annähernd nur in den Lösungen der einfachen Salze der Metalle möglich.

Taucht nun ein Metall, für welches der Fall A gilt, in eine Lösung, in welcher vorher keines seiner Ionen in praktisch nachweisbarer Menge vorhanden ist, und in welcher ein einfaches Salz von ihm bestehen kann, so wird bei anodischer Polarisierung zunächst nur der Vorgang $M \to M_n$ eintreten, weil ihm das positivste Potential entspricht, er die geringste anodische Polarisierung beansprucht. Das Metall sendet dann seine niedrigerwertigen Ionen in Lösung. Dadurch steigt in dieser die Konzentration von M_n an und wird das erste Potential immer negativer. Ist nun die Entfernung der Potentialwerte von $\varepsilon_{M \to M_n}$ und $\varepsilon_{M \to M_h}$ für gleiche Ionenkonzentrationen keine zu große, so kann für hohe Konzentrationen von M_n und niedrige, aber noch praktisch erkennbare Konzentrationen von M_h Gleichheit der beiden Potentiale eintreten. Dann wird auch der Vorgang $M \to M_h$ an der Anode in merklichem Umfange möglich und wird M_h in einer der Gleichheit beider Potentiale entsprechenden Konzentration an der Anode auftreten. In solchem Falle sind, wie sich aus der Lutherschen Formel ergibt, nicht nur das erste und zweite, sondern alle drei Potentiale einander gleich; M_h kann daher dann ebensogut durch den Vorgang $M_n \to M_h$ wie durch $M \to M_h$ an

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 34, 488 (1900); 36, 391 (1901).

der Anode entstehen. Das Auftreten der Gleichheit aller Potentiale im Falle A wird durch hohe anodische Stromdichte begünstigt, weil diese eine große Konzentration von M_n an der Anode veranlaßt. In dem Maße wie M_h neben M_n unter solchen Bedingungen entsteht, scheint die Anode mit einer Wertigkeit sich zu lösen, welche etwas über der niedrigsten Wertigkeit des Metalles liegt. Stets aber müssen im Falle A die niedrigerwertigen Ionen in weit überwiegendem Maße bei der Auflösung des Metalles zu einfachen Salzen entstehen. Ein aus dem Metall und einer wesentlich M_h und höchstens ganz untergeordnet M_n enthaltenden Lösung willkürlich hergestelltes System ist unbeständig, da in ihm der den hier möglichen höchsten Verlust an freier Energie veranlassende Vorgang $M \rightarrow M_n$ eintreten kann, indem die zur Bildung von M_n erforderlichen Ladungen von M_h abgegeben werden; letzteres wird ermöglicht dadurch, daß der dieser Ladungsentnahme entgegenstehende Vorgang $M_n \rightarrow M_h$ das negativere Potential besitzt und daher den Vorgang $M \rightarrow M_n$ nicht aufhalten kann. Die Summe der in solchem System von selbst sich abspielenden Vorgänge entspricht der Gleichung

$$(h - n) M + n M_h \rightarrow h M_n$$

und ist vollkommen analog der bei der Fällung von Kupfer durch Zink sich abspielenden Vorgänge. Die der angegebenen Gleichung entsprechende Reaktion verläuft so lange, bis die Konzentration von M_n sich auf einen so hohen Betrag gesteigert, die von M_h sich auf einen so kleinen Betrag vermindert hat, daß Gleichheit aller Potentiale, also Gleichgewicht, eingetreten ist. Fall A ist also chemisch dadurch gekennzeichnet, daß das Metall in Berührung mit einfachen Salzen der höheren Oxydationsstufe diese mindestens weitgehend unter Bildung der niederen Oxydationsstufe verschwinden läßt.

Der Fall A liegt vor bei einer Eisenanode in Eisenvitriol oder Eisenchlorür, deren Potential in normaler $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösung etwa $+0{,}66$ Volt beträgt, während das Potential einer möglichst reinen normalen Eisenchlorürlösung gegen Platin nicht positiver als etwa $-0{,}22$ Volt sein dürfte; Eisen reduziert daher Ferrisalze zu Ferrosalzen. Ähnlich verhält sich Zinn in Zinnchlorür[1]), Salzsäure, Schwefelsäure und ihren Natriumsalzen[2]), Blei gegenüber Salzsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure[3]), Natronlauge[4]). Stets entstehen hier so gut wie ausschließlich zweiwertige Ionen aus dem Metalle der Anode und die gleichzeitig auftretenden Mengen drei- und vierwertiger Ionen sind verschwindend klein. Auch Antimon und Wismut gehen in Natriumchlorid- und in Salzsäurelösungen bei anodischer Polarisierung praktisch ausschließlich dreiwertig in Lösung[3]).

Im Falle B findet, wenn ein Metall, für welches dieser Fall gilt, in eine Lösung taucht, welche praktisch frei ist von seinen Ionen, und in welcher seine einfachen Salze bestehen können, bei anodischer Polarisierung der Vorgang $M \rightarrow M_h$ als der leichteste statt. Wird durch Steigerung der Konzentration von M_h der Wert des zweiten Potentials immer negativer, so kann, je nach der Entfernung der Werte von $\varepsilon_{M \rightarrow M_h}$ und $\varepsilon_{M \rightarrow M_n}$ für gleiche Ionenkonzentrationen, früher oder später auch eine praktisch nachweisbare kleine Konzentration von M_n den Wert des Potentials $\varepsilon_{M \rightarrow M_n}$ dem des mittleren gleich machen. Jetzt wird neben M_h auch in geringem Maße das niedrigerwertige Ion sich bilden, aber stets wird das Metall überwiegend mit seiner höheren Wertigkeit sich auflösen. Würde auf irgend einem Wege die Konzentration von M_n willkürlich höher gesteigert, als der Gleichheit der Potentiale $\varepsilon_{M \rightarrow M_h}$ und $\varepsilon_{M \rightarrow M_n}$, also wiederum auch der Gleichheit aller drei Potentiale, entspricht, so gewinnt das Potential

[1]) H. Wohlwill, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 635 (1903).
[2]) K. Elbs und H. Thümmel, Zeitschr. Elektroch. 10, 364 (1904).
[3]) K. Elbs und R. Nübling, ebenda 9, 781 (1903).
[4]) K. Elbs und J. Forssell, ebenda 8, 760 (1902).

$\rightarrow M_k$ von allen dreien den positivsten Wert und der ihm entsprechende Vor- $M_n \rightarrow M_k$ kann nunmehr von selbst verlaufen, indem die zur Bildung von erforderlichen positiven Ladungen durch Übergang eines Teiles von M_n in M fert werden. Der dem entgegenstehende Vorgang $M \rightarrow M_n$ vermag diesen ngsübertritt nicht zu hindern, weil unter der gemachten Voraussetzung $\rightarrow M_n$ negativer ist als $\varepsilon_{M_n \rightarrow M_k}$. Der Wechselwirkung von Zink und Kupfer- t entspricht hier also eine Reaktion gemäß der Gleichung:

$$h M_n \rightarrow (h - n) M + n M_k \quad ;$$

verläuft so lange, bis die Konzentrationen von M_n und M_k sich auf die der Gleich- aller drei Potentiale entsprechenden Beträge eingestellt haben. Der Fall B also chemisch dadurch gekennzeichnet, daß die niedrigerwertigen Metallionen einer auch nur kleinen Konzentration nur neben einer überwiegenden Menge höherwertigen Ionen bestehen können, und anderenfalls von selbst unter Ab- eidung des reinen Metalles in die höherwertigen Ionen übergehen, bis das ichgewicht

$$h M_n \rightleftarrows (h - n) M + n M_k \quad ;$$

eicht ist. Die in diesem möglichen Konzentrationen von M_n und M_k sind die- igen, für welche die Gleichheit aller drei Potentiale gilt, von denen also hier stark überwiegt.

Befindet sich eine Anode, für welche Fall B gilt, in einer Lösung von M_k bestimmter Konzentration, so wird bei höherer Stromdichte dicht an der Anode e höhere Konzentration von M_k entstehen als in der übrigen Lösung. Dem- äß wird dicht an der Anode auch eine größere Konzentration von M_n auf- en, als in der die Anode nicht unmittelbar berührenden Lösung bestehen kann. fernt sich dann diese an M_n konzentriertere Lösung von der Anode, so muß in der übrigen Lösung nach der zuletzt angegebenen chemischen Reaktions- ichung von links nach rechts gelesen das Gleichgewicht wieder herstellen, in- n M_n in Metall und höherwertige Ionen sich umsetzt. Dann liegt der eigen- liche Fall vor, daß bei der Elektrolyse nahe an der Anode sich Metall ab- eidet, und zwar sekundär. Dieser Vorgang kann so nahe an der Anode on einsetzen, daß das ausfallende Metall im Anodenschlamm erscheint, ein nd mehr, daß dieser dann erhebliche Anteile des an der Anode sich lösenden talles enthält.

Typisch für diese interessanten Erscheinungen ist das Kupfer: Bei Luft- chluß löst eine (zur Verhütung der Hydrolyse und der Abscheidung von Kupfer- dul aus entstehendem Kuprosalz) schwach angesäuerte starke Kupfersulfat- ung nicht unerhebliche Mengen Kupfer auf unter Bildung von Kuprosulfat[1]), o ganz wie Eisen von Eisenoxydsulfatlösung aufgenommen wird. Ein wichtiger terschied besteht aber darin, daß in letzterem Falle, solange Eisen zugegen , praktisch alles Eisenoxydsulfat zum Oxydulsulfat reduziert wird, im ersteren Kupfersulfat aber nur zu einem geringen Teile Oxydulsulfat liefert, und der rgang für gegebene Versuchsbedingungen durch einen Gleichgewichtszustand

$$2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + Cu^{\cdot\cdot}$$

grenzt ist, in welchem die Konzentration der $Cu^{\cdot}$ sehr viel kleiner ist als die r $Cu^{\cdot\cdot}$. Dieses Verhältnis wird, wie die Erfahrung gelehrt hat, durch Tempe- turerhöhung stark zugunsten von $Cu^{\cdot}$ verschoben. Wird dann eine bei hoher emperatur bis zum Gleichgewicht mit Kuprosulfat gesättigte Lösung abgekühlt, scheidet sich freies Kupfer in schönen Kristallen ab[2]). Kupfer geht daher i anodischer Polarisierung in Sulfatlösung wesentlich als zweiwertiges Ion in

[1]) Berzelius, Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. IV, 562 [1835].
[2]) F. Foerster und O. Seidel, Zeitschr. anorgan. Chem. 14, 106 (1897); Th. Richards, Collins und G. W. Heimrod, Zeitschr. phys. Chem. 32, 321 (1900).

Lösung; daß aber dabei auch Kuproionen entstehen, lehrt der Umstand, an der Anode stets Kupferpulver auftritt[1]) und zwar in besonders reichlicher M und schön kristallisiert bei höherer Temperatur[2]).

Die Konzentration des Kuprosalzes in einer mit Kuprosulfat im G gewicht stehenden molekularen Kupfervitriollösung ist durch Titration mit Pe ganat bei gewöhnlicher Temperatur als $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ Grammatom Kupfer entsprec gefunden[3]). Für das Gleichgewicht $2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ gilt, gemäß dem Ma wirkungsgesetz, daß

$$\frac{c_{Cu^{\cdot\cdot}}}{(c_{Cu^{\cdot}})^2} = \text{konst.}$$

ist[4]). Der Wert dieser Konstanten würde also bei gewöhnlicher Tempe $= 1{,}5 \cdot 10^6$ sein, und man sieht auch hieraus, daß die Menge des mögl Kuprosulfats (und der Umfang der von seinem Auftreten abhängenden obe wähnten Begleitumstände) stets mit der Konzentration des Kuprisulfats zu- abnehmen muß, wie es auch mit der Erfahrung übereinstimmt.

Das Potential einer mit Kuprosulfat gesättigten molekularen Kupfervi lösung fand LUTHER gegen Kupfer wie gegen Platin $= -0{,}316$ Volt. An en Elektrode kann jeder der Vorgänge I bis III das Potential bestimmen, an I aber nur der Vorgang $M_n \rightarrow M_h$; die Gleichheit der Potentiale in beiden I zeigt, daß in der Tat im Gleichgewicht alle drei Potentiale einander gleich Aus weiteren Messungen an Kuprosalzen hat LUTHER unter Berücksichtigun jeweils vorhandenen Kuproionenkonzentration für die Ionenkonzentrationen gende Potentialwerte ermittelt

$$\varepsilon_{Cu\,|\,Cu^{\cdot}} = -0{,}51 \text{ Volt}$$
$$\varepsilon_{Cu\,|\,Cu^{\cdot\cdot}} = -0{,}33 \text{ „}$$
$$\varepsilon_{Cu^{\cdot}\,|\,Cu^{\cdot\cdot}} = -0{,}15 \text{ „}$$

Die relative Lage dieser Potentiale ist also diejenige, welche für den Eintri beschriebenen Erscheinungen vorausgesetzt war.

Ganz ähnliches Verhalten wie das Kupfer zeigt auch das ihm im periodi System der Elemente nahestehende Gold. In salzsaurer Lösung ist nur ein grenzte Menge von Aurochlorid im Gleichgewicht mit Aurichlorid bzw. Gold wasserstoffsäure möglich. Wird diese auf irgend eine Weise überschritten, so sich das Gleichgewicht $3\,Au^{\cdot} \rightleftarrows Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$ unter Abscheidung von Gold w her. Beim Auflösen einer Goldanode[5]) gegenüber Goldchlorwasserstofflösun solcher Fall ein: Der Überschuß von $Au^{\cdot}$, welcher in die Lösung gegangen, sc sich mehr oder weniger nahe der Anode in Goldkriställchen wieder ab.

Es wurde oben vorausgesetzt, daß der Elektrolyt, dem gegenüber wir f Metall ein Verhalten nach Fall A bzw. Fall B feststellten, die Bildung de fachen Salze beider Oxydationsstufen zulassen soll, d. h. daß, wenn ein stimmte Metallmenge einmal als M_n, ein andermal als M_h in einem bestin Lösungsvolumen sich löst, auch die dadurch hier erzeugte Ionenkonzentr von M_n bzw. M_h gleiche Größenordnung besitzt.

Sobald aber von zwei verschiedenwertigen Ionenarten desselben Metall eine mit Bestandteilen des Elektrolyten ein komplexes Salz bilden kann un andere nicht, oder wenn beide Ionenarten Komplexsalze bilden, das der eine viel komplexer ist als das der anderen, wird dadurch die Konzentration de

1) E. WOHLWILL, Berg- u. Hüttenw. Zeitschr. 1888, 257; Zeitschr. Elektrochem. (1903).
2) F. FOERSTER, Zeitschr. Elektrochem. 5, 511 (1899). Vgl. F. FISCHER, Zeitschr. ph 48, 177 (1904).
3) R. LUTHER, Zeitschr. phys. Chem. 38, 395 (1901).
4) E. ABEL, Zeitschr. anorg. Chem. 26, 391 (1901).
5) E. WOHLWILL, Zeitschr. Elektrochem. 4, 402, 421 (1898); 9, 315 (1903).

hten Ionenart auf sehr niedrigem Werte gehalten, die Elektrode in bezug auf Ionen also depolarisiert: es kann jetzt diese Ionenart aus dem Metall in rößerer Menge entstehen, als es ohne solche Komplexbildung möglich wäre. ch werden vielfach die Erscheinungen kompliziert[1]), und daher ist das Ver- löslicher Metallanoden nicht allein von der Natur der Metalle, sondern von der Natur des Elektrolyten abhängig.

Tritt für ein Metall gegenüber seinen einfachen Salzen der Fall A ein, so Komplexbildung ihn in den Fall B umwandeln, wenn in dem vorliegenden rolyten M_h in sehr viel höherem Grade zur Komplexbildung neigt als M_n. Im Falle A wird nämlich, wie gezeigt, neben einer gewissen Konzentration M_n an der Anode stets auch eine freilich außerordentlich viel kleinere Kon- ation von M_h entstehen. Wenn nun aber, um diese kleine Konzentration höherwertigen Ionen zu erzeugen, eine sehr erhebliche Konzentration von Komplexsalz in der Lösung entstehen muß, wird bei anodischer Polari- ng das Metall wesentlich mit der höheren Wertigkeit in Lösung gehen, da von ihm ausgesandten Ionen M_h alsbald fast völlig unter Komplexbildung er verschwinden. Daneben muß auch M_n entstehen und zwar in einer über M_h sehr großen Konzentration. Bleibt aber M_h infolge der Komplex- ng überhaupt sehr gering, so kann auch M_n nur in untergeordneter Menge ehen: die Anode geht dann so gut wie ausschließlich mit der höheren Wertig- in Lösung. Bezogen auf gleiche Gesamtkonzentration des gelösten Metalles en jetzt wegen der Kleinheit von p_{M_h} die Potentiale $\varepsilon_{M_n \rightarrow M_h}$ und $\varepsilon_{M \rightarrow M_h}$ iver sein als $\varepsilon_{M \rightarrow M_n}$, wird also eine dem Falle B entsprechende Potential- eintreten.

Hierdurch dürfte es sich erklären, daß eine Zinnanode, im Gegensatz zu Verhalten gegen eine Zinnchlorürlösung, in Natronlauge als vierwertiges n in Lösung geht[2]). In Alkali sind sowohl Zinnoxydul wie Zinnoxyd löslich Komplexbildung. Es treten wohl im wesentlichen die Gleichgewichte:

$$Sn^{\cdot\cdot} + 3\,OH' \rightleftarrows SnO_2H' + H_2O$$

$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' \rightleftarrows SnO_3'' + 3\,H_2O$$

Da aber erfahrungsgemäß Zinnoxydul einen erheblichen Alkaliüberschuß dert, um in Lösung zu gehen, Zinnoxyd aber eines solchen kaum bedarf als Stannat in Lösung zu bestehen, so folgt, daß in alkalischer Lösung $Sn^{\cdot\cdot}$ mehr in freiem Zustande zu verharren strebt als $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$; in alkalischer Lösung aher für gleiche Zinnkonzentration $\varepsilon_{Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ wegen des hohen Wertes von stark positiv: man kennt alkalische Zinnoxydullösung als starkes Reduktions- l und weiß, daß sie leicht von selbst unter Abscheidung von Zinn in zinn- es Alkali übergeht; es kann daher hier leicht Potential III positiver als I len, d. h. bei anodischer Polarisierung von Zinn etwa auftretende $Sn^{\cdot\cdot}$ würden ld zu $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ oxydiert werden, Zinn also praktisch als vierwertig in Lösung n. Im Gegensatz zum Zinn steht, wie oben schon erwähnt, das Blei, hes gegen alkalische Lösung im allgemeinen sich als zweiwertig bei anodischer sung betätigt. Auch hier werden die Gleichgewichte

$$Pb^{\cdot\cdot} + 3\,OH' \rightleftarrows HPbO_2' + H_2O$$

$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' \rightleftarrows PbO_3'' + H_2O$$

lie Erscheinungen bestimmend sein. Aber man weiß, daß hier sowohl Blei- wie Bleisuperoxyd reichlichen Alkaliüberschusses bedürfen, um in Lösung

[1]) Sehr gut veranschaulicht werden diese Änderungen durch ein von E. MÜLLER [Zeitschr. roch. 9, 586 (1903)] beschriebenes einfaches Modell.

[2]) H. WOHLWILL, Zeitschr. Elektrochem. 9, 635 (1903).

zu bleiben, daß ihre Neigung zur Komplexbildung also keine so großen U schiede zeigt, wie die der beiden Stufen des Zinns. Demgemäß besitzt die lische Lösung von Bleioxyd kein ausgesprochenes Reduktionsvermögen, wä Salze der Säure H_2PbO_3 vermutlich von beträchtlicher Oxydationswirkung das Potential $\varepsilon_{Pb^{\cdot\cdot} \rightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ wohl ziemlich negativ sein dürfte. Daher müßte erheblich negative Polarisierung an einer Bleianode erforderlich sein, um zu bilden.

Da wo bei einfachen Salzen der Fall B hervortritt, also wesentlich Kupfer, liegt die Erscheinung vor, daß das niedrigerwertige Ion stärker zur plexbildung neigt, als das höherwertige. Man braucht jetzt nur die den fluß der Komplexbildung auf den Fall A betreffenden Überlegungen auf Fall zu übertragen, um einzusehen, daß hier gegenüber Lösungen, in we die starke Neigung der niederen Oxydationsstufe zur Komplexbildung hervortr kann, das Metall wesentlich mit der niederen Wertigkeit in Lösung gehen Dadurch kommt z. B. die überraschende Tatsache zustande, daß eine Ku anode in Alkalinitrat- oder -sulfatlösung zweiwertig, in Alkalichloridlösung einwertig sich löst, was man hier alsbald daran erkennt, daß das katho entstandene Alkali im ersten Falle blaues Kupferoxydhydrat, im letzteren gelbes Kupferoxydulhydrat niederschlägt.[1]) Nur im letzteren Falle verhindert starke Neigung des $Cu^{\cdot}$, mit Halogenen Komplexe zu bilden, daß das Pote $\varepsilon_{Cu^{\cdot}|Cu^{\cdot\cdot}}$ positiver wird als $\varepsilon_{Cu|Cu^{\cdot}}$, also die Potentiallage von Fall B und entsprechenden Erscheinungen eintreten. Aus dem gleichen Grunde geht aus reinstem Kupferblech hergestellte Anode gegenüber Cyankalilösung re ohne Entstehung von Kupferpulver, in Lösung.

c) Das Verhalten teilweise löslicher und unlöslicher Anoden. Der passive Zustand.

Die bisherigen Erörterungen über das Verhalten metallischer Anoden ging von der Voraussetzung aus, daß an den Anoden derjenige Vorgang sich abspiel müsse, welcher von allen etwa hier in Frage kommenden Vorgängen der ringsten anodischen Polarisierung bedarf. Damit sich diese Voraussetzung erf muß noch hinzukommen, daß dieser Vorgang auch mit sehr großer Geschwindigk sich vollziehen kann. In den im vorangehenden besprochenen Fällen traf d zu, wie ausdrücklich schon hervorgehoben wurde.

Es kann nun aber auch vorkommen, daß dem die geringste anodisc Polarisierung beanspruchenden Vorgange an einer Metallanode Reaktionswid stände entgegenstehen. Dann kann er nur wenig oder gar nicht den Strom übertritt von der Anode in die Lösung vermitteln und die Anode muß ei stärkere anodische Polarisierung erfahren, so lange bis ihr Potential einem neu mit hinreichender Geschwindigkeit verlaufenden Vorgange genügt. Dieser Vo gang kann entweder der sein, daß die Anode andere Ionen als die am leichtest aus ihr entstehenden, in die Lösung entsendet, d. h. also solche, deren Auftre an ein verhältnismäßig hohes Anodenpotential geknüpft ist, die also stark ox dierende Eigenschaften haben, oder daß an der Anode Anionen entladen werd Im letzteren Fall also würde die Anode durch das Vorhandensein der gedacht Reaktionswiderstände eine teilweise oder vollkommen unlösliche Anode werd

Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß häufig gerade durch anodische Pola sierung die Metalle die Fähigkeit verlieren, die sonst am leichtesten von ihn gebildeten Ionen in Lösung zu senden, so daß sie viel stärker anodisch pola siert werden können, als man nach ihren Eigenpotentialen erwarten sollte. D Zustand, in welchen sie hierbei gelangen, nennt man den **passiven** Zusta

[1]) R. LORENZ, Zeitschr. anorgan. Chem. 12, 436 (1896).

m Auftreten von Reaktionswiderständen hat zuerst M. Le Blanc[1]) diese Er-
ungen in Zusammenhang gebracht und dadurch ihre Zusammenfassung unter
lichen Gesichtspunkten sehr gefördert. Nach der Art seiner Entstehung
iner Äußerungen erscheint der passive Zustand in mannigfacher Gestalt.
)er Fall, daß durch Passivwerden einer Anode sie zur Bildung stark oxy-
der Ionen Anlaß gibt, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren, liegt vor beim
m, dessen merkwürdiges Verhalten an der Anode durch W. Hittorf[2])
gelegt wurde. Dieses Metall kann unter bestimmten Bedingungen ein
potential betätigen, welches ihm in der Spannungsreihe einen Platz nahe
Eisen anweisen würde[3]). Bei diesem Potential entsendet es Chromo-
$Cr^{\cdot\cdot}$ in Lösung. Wird aber ein Stück Chrommetall bei gewöhnlicher
eratur in einer Alkalisalzlösung oder in Alkalilauge anodisch polarisiert,
tsendet es keine Chromoionen in die Lösung, sein Potential muß bis auf
— 0,62 Volt gebracht werden, bis Stromdurchgang erfolgt, und dieser
jetzt Chrom ausschließlich in sechswertiger Form in Lösung. Diese Ionen
n sich in der Lösung des großen Überschusses positiver Ladungen sehr
sch zu entledigen, indem sie mit den OH' der wässerigen Lösung nach
$^{\cdots} + 8\,OH' \rightleftarrows CrO_4'' + 4\,H_2O$ in Wechselwirkung treten. Die in diesem
lytischen Gleichgewicht verbleibende Konzentration der $Cr^{\cdots\cdots}$ ist ver-
ndend klein; es geht also bei gewöhnlicher Temperatur ein anodisch
isiertes Chromstück glatt in Chromsäure über.

Bewirkt man aber die anodische Polarisierung in einer Alkali- oder Erd-
chloridlösung in der Siedehitze, so wird dadurch die Geschwindigkeit der
ng von $Cr^{\cdot\cdot}$ stark gesteigert, und es geht Chrom als Chromosalz in Lösung,
so nicht mehr passiv. In diesem Zustande bezeichnet man es als aktiv.
Mittelstellung nimmt das Chrom ein, wenn es in einer absolut alkoholischen
hloridlösung als Anode dient; es geht dann dreiwertig unter Bildung von
michlorid in Lösung.

Ein durch anodische Polarisierung passiv gemachtes Chromstück zeigt sich,
dem Elektrolyten entfernt, als edles, durch kalte Säuren unangreifbares
ll, welches beim langen Liegen an der Luft seinen Glanz behält und in
msäure tauchend gegen Platin keine Spannungsdifferenz gibt. Den gleichen
nd erlangt Chrom auch durch Berührung mit stark oxydierenden Säuren,
Salpetersäure oder Chlorsäure.

Eine eigentlich unlösliche Anode bildet das passive Chrom nicht, da es
— 0,62 Volt mit großer Geschwindigkeit Chromat bildet, es also zur Sauer-
ntwicklung an ihm nicht kommt. Nur wenn ein bei einem weniger negativen
ntial entladbares Anion im Elektrolyten vorliegt, wird dieses an Chrom wie
iner unlöslichen Anode entladen. Dies tritt allein für Jodionen ein.

Aktives Chrom, welches als Anode Chromoionen gegeben hat, gibt nach
rnung aus dem Elektrolyten ein erheblich positives, freilich recht veränderliches
spotential und löst sich leicht unter Wasserstoffentwicklung in Salzsäure,
efelsäure, Oxalsäure unter Bildung von Chromosalzen. Passives Chrom kann
gemacht werden durch kurze kathodische Polarisierung unter Wasserstoff-
icklung, aktives Chrom wieder passiv durch anodische Polarisierung bei ge-
licher Temperatur.

Der passive bzw. aktive Zustand bedingen keinerlei Gewichtszunahme oder
ige erkennbare physikalische Änderung des Chroms. Sich selbst überlassen
rt ein aktives Chromstück allmählich seine leichte Löslichkeit und sein
ves Potential. Ein passives Chromstück dagegen nimmt allmählich von
ein gegenüber Platin positiveres Potential an, wobei beachtenswert ist,

[1]) Lehrb. d. Elektroch. 3. Aufl., 237.
[2]) Zeitschr. f. Elektroch. 4, 482 (1898); 6, 6 (1899); 7, 168 (1900).
[3]) Vgl. oben S. 195, Fußnote.

daß der passive Zustand nur der Oberfläche zukommt, da eine frische fläche eines passivierten Chromstücks sich als aktiv erweist[1].

Ähnliche Erscheinungen wie das Chrom zeigt das Mangan, welch anodischer Polarisierung in saurer Natriumphosphatlösung (unter gleich Sauerstoffentwicklung) als Mangani-Ion[2], in verdünnter Alkalilauge aber Bildung von Permanganat[3] in Lösung geht; doch ist gerade dieses Metall nicht näher untersucht.

Auch das Blei, welches, wie oben gezeigt, in vielen Fällen zwei Ionen bei anodischer Polarisierung bildet, kann diese Fähigkeit gegenüber starker Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Chromsäure verlieren und geht glatt als vierwertiges Blei in Lösung[4]. Von den hierbei entstehenden ist das Plumbisulfat näher untersucht. Es ist ein starkes Oxydationsmittel seiner Herstellung bedarf es daher viel stärkerer anodischer Polarisierung zur Erzeugung zweiwertiger Blei-Ionen, welche also unter den genannten dingungen durch Reaktionswiderstände beeinträchtigt ist.

Der Fall, daß durch anodische Polarisierung eine Elektrode die Fähi Ionen zu entsenden, so weit verliert, daß Anionen, zumal Sauerstoff, an geschieden werden können, liegt vor beim Eisen. Hier sind die Erschei der Passivität seit lange bekannt und schon von Schönbein eingehend st neuerdings namentlich von Hittorf[5] weiter erforscht worden.

Eine in Schwefelsäure tauchende Eisenelektrode, welche unter Wasse entwicklung von selbst Ferroionen in die Lösung entsendet, verliert bei anod Polarisierung mit steigender Stromstärke sehr bald diese Fähigkeit, und um Stromdurchtritt zu gestatten, auf ein Potential polarisiert werden, bei welc an ihr Sauerstoff entladen werden kann. In diesem Zustande geht fast gar Eisen in Lösung, die anodische Stromarbeit besteht so gut wie ausschließlic Sauerstoffentwicklung. Sobald aber die anodische Polarisierung unterbro wird, gewinnt die Eisenelektrode auch ihre Fähigkeit wieder, Ferroionen Lösung zu entsenden. Auch gegenüber den Lösungen der Alkalisalze von Sa stoffsäuren, von Alkalihydraten oder Alkalicyaniden wird eine Eisenanode pas sind aber Halogenionen in der Lösung, oder enthält diese Ferrosulfat in zu geringer Konzentration, so bleibt die Eisenanode löslich. Der Eintritt passiven Zustandes ist hier also von der Natur des Elektrolyten erheblich einflußt. Besteht dieser aus starker Alkalilauge, so kann auch das Eisen passiven Zustande sich als teilweise lösliche Anode verhalten und geht d sechswertig unter Bildung von Ferrationen in der Lösung in diese über[6]; d äußert sich also der passivierende Einfluß der anodischen Polarisierung b Eisen wenigstens zum Teil ähnlich wie beim Chrom.

Der passive Zustand des Eisens tritt ferner ein durch Berührung mit gewi Oxydationsmitteln, z. B. starker Salpetersäure. Auch wenn Eisen gegenüber Al lauge oder Alkalisalzlösungen in einem galvanischen Element zur Lösungselekt gemacht wird, geht es in den passiven Zustand über, wenn dem Element St entnommen wird.

---

[1]) Über periodische Abwechslungen zwischen passivem und aktivem Zustande beim C vgl. W. Ostwald, Zeitschr. phys. Ch. 35, 33 u. 204 (1900).

[2]) W. J. Müller, Zeitschr. Elektroch. 10, 519 (1904).

[3]) R. Lorenz, Zeitschr. anorg. Ch. 12, 393 (1896).

[4]) K. Elbs u. F. Fischer, Zeitschr. Elektroch. 7, 343 (1900); K. Elbs u. R. Nübling, eb 9, 776 (1903).

[5]) Zeitschr. phys. Ch. 34, 385 (1900). Von neueren, insbesondere die Passivität des E behandelnden Arbeiten seien genannt: H. L. Heathcote, Zeitschr. phys. Ch. 37, 368 (1 A. Finckelstein, ebenda 39, 91 (1902); C. Fredenhagen, ebenda 43, 1 (1903); M. Mu Zeitschr. Elektroch. 9, 442 (1903); W. J. Müller, Zeitschr. phys. Ch. 48, 577; Zeitschr. Elekt 10, 518 (1904).

[6]) S. u. Kap. 12, 4.

ört aber die Stromabgabe auf, so strebt das Eisen von selbst wieder lich dem aktiven Zustand zu. Die Neigung, diesen zu betätigen, ist also isen das Normale. Man kann ihn beim Eisen in Alkalilauge zum dauernden n, wenn man es kathodisch unter Wasserstoffentwicklung polarisiert. Dann das Eisen sogar bei anodischer Polarisierung in Natronlauge nicht passiv, n vermag sich glatt in eines seiner Oxyde zu verwandeln; seine Fähigkeit, sem Zustande sich auch bei großer Stromdichte als Lösungselektrode zu en, bedingt ja die Möglichkeit des Eisenakkumulators.

Dem Eisen sehr nahe stehen hinsichtlich ihres Verhaltens bei anodischer sierung Nickel[1]) und Kobalt[2]), von denen freilich das letztere auch zur g dreiwertiger Ionen neigt und in Alkalilauge unter Sauerstoffentwicklung mit kleinen Mengen von schwarzem Kobaltioxyd überzieht, während das l dann ganz unlöslich ist und deshalb ja zur Herstellung von Knallgascoulo- n Verwendung findet.

Bei beiden Metallen ist, ähnlich wie beim Eisen, der passive Zustand nur rangszustand, doch befindet sich auch ein an der Luft sich selbst über- es Stück jedes dieser drei Metalle nicht im aktiven Zustande, sondern auf sehr wechselnd zwischen beiden Grenzzuständen liegenden Zwischenstufe[3]). Potentiale dieser Metalle gegen ihre Lösungen erscheinen deshalb sehr selnd. Um ihre wahren, den elektrolytischen Lösungsdrucken dieser Metalle rechenden Werte zu erhalten, müssen ganz frische Bruchflächen untersucht en, welche stets aktiv sind, aber mit großer Geschwindigkeit bei Berührung der Luft negativere Potentiale annehmen.

Auf dem Eintreten eines dem des passiven Eisens durchaus ähnlichen ndes dürfte die seit dem Bekanntwerden elektrochemischer Erscheinungen nte Eigenschaft des Platins beruhen, als unlösliche Anode sich zu verhalten. r ist der passive Zustand der mit Vorliebe vom Metall angenommene und ehaltene: und es bedarf besonderer Maßnahmen, ihn aufzuheben, und die keit des Platins, Ionen in Lösung zu senden, hervortreten zu lassen.

Schickt man nämlich durch zwei in verdünnte Schwefelsäure tauchende inelektroden Wechselstrom, während die eine von ihnen auch durch Gleich- m anodisch polarisiert gehalten wird, so löst sie sich in der Schwefelsäure , wie M. Margules[4]) und R. Ruer[5]) gefunden haben. Das gleiche findet statt, n Platinelektroden in oxydierende Lösungen, wie Chromsäure, Salpetersäure, t lufthaltige Schwefelsäure tauchen, und dabei Wechselstrom durch sie ge- t wird. Die hierbei eintretende, häufige kathodische Polarisierung hebt den ch anodische Polarisierung oder durch Oxydationsmittel bedingten passiven tand immer wieder auf, so daß durch die folgende anodische Polarisierung r durch die Berührung mit der lösenden Säure das Platin Ionen in Lösung enden kann, bevor die offenbar eine gewisse Zeit beanspruchende Einstellung s passiven Zustandes wieder erreicht ist. Soweit dieser dabei wieder eintritt, bt ihn der nächste Stromstoß durch kathodische Polarisierung alsbald wieder auf.

Ganz ähnliche Wirkungen hat Wechselstrom auf Eisen, welches in Salpeter- ure taucht. Solange der Wechselstrom andauert, löst sich das Eisen in der lpetersäure, sowie er aber aufhört, erscheint das Eisen unlöslich, passiv. Das t die Umkehrung des Verhaltens von Eisen in Schwefelsäure bei anodischer larisierung bzw. beim Aufhören derselben.

---

[1]) W. Hittorf a. a. O.; M. Le Blanc und M. G. Levi, Drud. Ann. Boltzmann-Festschrift 04), 183.

[2]) W. Hittorf a. a. O.

[3]) W. Muthmann und F. Fraunberger, Sitzungsber. d. Bayr. Ak. d. Wissensch. 34, 201 04).

[4]) Wiedem. Ann. 65, 629; 66, 540 (1898).

[5]) Zeitschr. Elektroch. 9, 235; Zeitschr. phys. Ch. 44, 81 (1903).

Hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die Möglichkei Platin als unlösliche Anode zu benutzen, auf der Leichtigkeit beruht, mit v Platin den passiven Zustand annimmt und beibehält. Da aber bei a Metallen bekannt ist, daß der passive Zustand vom Elektrolyten abhän folgt, daß das Platin nicht schlechtweg als unlösliche Anode zu betracht Die Frage, welche Körper dem passiven Zustande entgegenwirken, ist da noch nicht so eingehend untersucht, daß nicht die Bemerkung gerechtfertigt man müsse vor jeder neuen, zumal technischen Anwendung von Platin sich ausdrücklich von deren Unlöslichkeit im gegebenen Falle auch üben

Eine teilweise Löslichkeit ist für Platinanoden bisher nur gegenüber s Elektrolyten festgestellt, welche auch von selbst Platin lösen, also z. B. gege Cyankalilösungen oder freies Chlor oder Brom enthaltenden Elektrolyten, v bei der Elektrolyse von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure entstehen. Abe in diesen Fällen ist schon die Langsamkeit der freiwilligen Lösung des eine so große, daß es auch bei anodischer Polarisierung nur eine g Löslichkeit zeigt. Eingehender ist das Verhalten des Platins bei der Elek von Salzsäure untersucht[1]); die folgende Übersicht zeigt die Erscheinungen genauer.

Elektrolyt	Temperatur	Stromdichte in Amp/qcm	% der Stromarbeit, welche zur Auflösung von Platin dienten
30% HCl	16,5—18,3°	2	0
36 „ „	10—12°	1	0,3
32,49% HCl	25°	$^1/_{25}$	10,79
25,79 „ „	25°	$^1/_{25}$	7,48
20,01 „ „	23,4°	$^1/_{25}$	1,02
16,25 „ „	24,5°	$^1/_{25}$	0,06
11,18 „ „	24,2°	$^1/_{25}$	0,081
32 „ „	48—52°	1	4,16
32 „ „	60—70°	1	5,2

Der zur Auflösung von Platin benutzte Teil der Stromarbeit ist also kleiner, je höher die Stromdichte und je niedriger die Temperatur und d säurekonzentration ist. Der Rest des Stromes dient in diesen Fällen we zur Entwicklung von Chlor, dem höchstens ganz kleine Sauerstoffmenge gemischt sind. Auch gegenüber Brom- oder Jodwasserstoffsäure sind Platin nicht ganz unlöslich und ebensowenig sind sie es gegenüber Cyankalilösu

[1]) F. HABER und S. GRINBERG, Zeitschr. anorg. Ch. 16, 446 (1898); F. BRAN, Elektroch. 8, 197 (1902).

[2]) Sehr merkwürdig ist es, daß Platin sich auch bei kathodischer Polarisierung kaliumlösungen löst und zwar nicht unerheblich reichlicher als bei gleicher Stromdicl anodischer Polarisierung; es ist anscheinend die primär auf der Kathode entstehende platinlegierung (vgl. o. S. 199), welche in Cyankalium verhältnismäßig leicht (leichter a Platin) sich auflöst. Besonders stark ist der Angriff, den Platinelektroden, zumal bei Stromdichte, unter dem Einfluß von Wechselstrom in Lösungen von Cyankalium od baryum erfahren. Er ist so groß, daß er ein einfaches Darstellungsverfahren für Kalit cyanür, K_2PtCy_4, $3H_2O$, und das für Lichtschirme zur Untersuchung von X-Strah radioaktiven Erscheinungen viel gebrauchte, stark fluoreszierende Baryumplatincyanür, B $4H_2O$, gestattet. F. GLASER, Zeitschr. f. Elektroch. 9, 11 (1903); R. RUER, Zeitschr. 44, 102 (1903); A. BROCHET und J. PETIT, Zeitschr. f. Elektroch. 10, 909 u. 922 (1904 de Chim. et de Phys. [8], 3 (1904).

Die geringe Geschwindigkeit, mit welcher Platin seine Ionen in Lösung t, ist bei hoher Stromdichte offenbar verschwindend gegenüber der großen indigkeit der gesamten Anodenvorgänge. Man sieht ferner, daß sie durch entladende Ionen der Halogene und durch Cyanionen, sowie durch im lyten reichlich vorhandene Wasserstoffionen erheblich vergrößert wird. Daß eratursteigerung im gleichen Sinne wirken muß, ist bei ihrer stets reaktions-leunigenden Wirkung selbstverständlich.

Ganz die gleichen Einflüsse sind nach Le Blanc und Levi für den Grad der ung von Nickelanoden in Sulfatlösungen wirksam.

Unter den Platinmetallen ist das Platin dasjenige, welches dem Ideal einer lichen Anode am nächsten steht. Anoden aus Iridium oder Palladium n, zumal gegenüber verdünnter Schwefelsäure, spurenweise auch in Natron-e, eine kleine Löslichkeit. Iridiumanoden erfahren z. B. in verdünnter Schwefel-e schon nach einer Anzahl von Amperestunden deutliche Gewichtsabnahmen, ei der Elektrolyt durch gelöstes Iridium sich violettrot färbt.

Von anderen Metallen zeigt Gold ebenfalls die Erscheinung des Passiv-dens. Auch an Goldanoden kann freies Chlor entwickelt werden, und die ingungen, unter denen die Auflösung des Goldes befördert wird, sind ganz elben wie beim Platin. Doch gelingt es hier, das Gold zur vollkommen lichen Anode zu machen, was beim Platin niemals möglich ist[1]).

Auch bei Vanadium, Niob, Molybdän, Wolfram und Ruthenium sind ive und passive Zustände beobachtet, von denen die ersteren ganz wie bei en Kobalt und Nickel, stets nur an ganz frischen Bruchflächen der Metalle, letzteren unter dem Einfluß der Luft, besonders aber von Oxydationsmitteln er von anodischer Polarisierung auftreten[2]).

Man sieht, wie gut alle diese mannigfaltigen Erscheinungen durch Le Blancs stellung zusammengefaßt werden, daß im passiven Zustande der Metalle dem s positivste Potential an ihnen ergebenden Vorgange Reaktionswiderstände gegenstehen, während im aktiven Zustande diese verschwinden. Worin diese aktionswiderstände bestehen, kann zur Zeit noch nicht angegeben werden; es nn daher natürlich die Zurückführung der Erscheinungen der Passivität auf lche nicht den Anspruch einer „Erklärung" machen.

Da sowohl anodische Polarisierung wie Berührung mit Luft oder mit xydationsmitteln den Metallen eine Sauerstoffbeladung erteilt, hat man das ftreten des passiven Zustandes auf die Einwirkung von Sauerstoff zurückgeführt d den Grund des Passivwerdens von Metalloberflächen bald in einer das Metall kleidenden Sauerstoffhülle oder in einer oberflächlichen Sauerstofflösung bald einer feinen Oxydhaut erblicken zu müssen geglaubt. Von beiden Anschauungen t sich wohl für die letztere bisher kein befriedigendes Beweismaterial erbringen sen. Die Annahme festhaftender Gashäute an Metallelektroden, zumal von uerstoffhüllen, wurde schon oben als zweckmäßig bezeichnet für die Deutung B. der sehr starken Überspannungserscheinungen bei der elektrolytischen Sauer-stoffentwicklung. In der Tat sind diese am hervortretendsten am Platin, welches m meisten zur Annahme des passiven Zustandes hinneigt. Auch für das Ein-treten der unten (Kap. 14, A, 1) zu erörternden Überspannung bei der Chlor-der Bromentladung am Platin sind stets diejenigen Bedingungen die günstigsten, elche für die Löslichkeit von Platinanoden die ungünstigsten sind. An diesen sammenhängen wird man jedenfalls nicht vorübergehen dürfen. Eine klarere kenntnis der Natur des passiven Zustandes zu bringen, bleibt der weiteren Er-forschung dieser interessanten Erscheinungen noch vorbehalten.

---

[1] E. Wohlwill. Näheres s. unten bei Goldraffination.
[2] W. Muthmann und F. Fraunberger a. a. O.

d) Auftreten nicht leitender Überzüge auf der Anode.

Zum Schluß der Betrachtungen über das anodische Verhalten der M dürfen die eigentümlichen zuerst von Buff[1]) beobachteten Erscheinungen unerwähnt bleiben, welche an einer Elektrode aus Aluminium bei ano Polarisierung eintreten[2]). Wendet man eine Aluminiumanode von mög Reinheit z. B. in Schwefelsäure oder in neutraler Sulfatlösung an, so beob man eine sehr schnelle, starke Abnahme der im ersten Augenblick einget Stromstärke, und es bedarf nun einer für Elektrolysen ungewöhnlich Klemmenspannung, um auch einen nur geringen Strom durch den Elekt hindurchzutreiben. Der Grund dafür liegt darin, daß eine in Sulfatlösung get Aluminiumanode bei Strombeginn gelöstes Aluminiumsulfat gibt, welches Berührung mit Aluminium sehr rasch etwas basisches Aluminiumsulfat Dieses lagert sich sehr fest als dünner, aber sehr dichter Überzug auf die A und bietet dem Strom großen Übergangswiderstand, zu dessen Überwi zwischen der Anode und dem angrenzenden, von ihr nur durch das sehr durchlässige, dünne Diaphragma von basischen Aluminiumsalzen getrennten El lyten eine sehr erhebliche Spannungsdifferenz notwendig ist. Bei der Elekt entsteht an der Anode Sauerstoff und freie Schwefelsäure, welche, zusamme etwa schon vorhandener freier Säure, das basische Sulfat auf der Seite Elektrolyten löst; indem die dabei entstehende Aluminiumsulfatlösung den des Belages durchdringt und an das Metall der Anode gelangt, ergänzt das Diaphragma von der Anode her immer wieder und nimmt dabei an Di zu. Dadurch wird zur Aufrechterhaltung einer gewissen Stromstärke eine im höhere Polarisierung der Anode erforderlich, und zugleich steigt die der Wid standsüberwindung entsprechende Joulesche Wärme und bringt schließlich Lösung unmittelbar an der Anode ins Sieden. Die Dampfentwicklung an die zerreißt das Diaphragma und bewirkt lebhafteren Stromdurchtritt. Ein weite Anwachsen der Spannung der Anode tritt jetzt nicht mehr ein, da das Diaphrag sich zwar immer aufs neue bildet, aber immer wieder zerrissen wird. Je du lässiger dasselbe ist, je größere Stromstärke also bei bestimmter Anodenspann die Anode durchfließen kann, um so geringer braucht der zum Eintritt der Da entwicklung erforderliche Spannungsanstieg der Anode zu sein. Dessen Höc wert beträgt gegen stärker saure Sulfatlösung bis 27 Volt, gegen neutrale o alkalische Lösung aber bis 100 Volt und kann, wenn man die Anode kühlt, z. B. zu einem wasserdurchflossenen Aluminiumrohr gestaltet, auf 200 Volt höher gesteigert werden. Im Gegensatz zur Anode entsteht an einer Alumin kathode in Aluminiumsulfatlösung zwar auch ein Überzug basischer Alumin salze, haftet hier aber nicht so fest und dicht auf der Elektrode, um e wesentlichen Übergangswiderstand zu bieten. Ähnlich wie gegenüber Su lösungen bildet sich auch in anderen Alkalisalzlösungen auf Aluminium anodischer Polarisierung ein hohen Widerstand bietender Überzug aus; es sich gezeigt, daß die einen bestimmten Spannungsabfall an der Anode sprechende Dicke der Schicht um so kleiner ist, je höherwertig das Anion Elektrolyten ist. So erlaubt insbesondere eine Citratlösung, eine außerordent hohe Spannung (bis 500 Volt) an einer Aluminiumanode zu erreichen. Di Einfluß der Wertigkeit der Anionen ist ganz parallel ihrer fällenden Wirkung kolloïdales Aluminiumhydroxyd. Es könnte sehr wohl auch die Elektroosm bei der Ausbildung des anodischen Überzuges mitwirken und z. B. den gro

[1]) Lieb. Ann. 102, 269 (1857).

[2]) Lecher, Ber. d. Wiener Ak. d. Wissensch. 107, 739 (1898); K. Norden, Zeitsch Elektroch. 6, 159 und 188 (1899); W. R. Mott, Elektroch. Ind. 2, 129, 268, 352, 444 (19 F. Fischer, Zeitschr. phys. Ch. 48, 177, (1904); bei beiden letzteren Autoren auch eingehe Literaturverzeichnis.

terschied der an der Kathode und an der Anode entstehenden basischen ederschläge veranlassen.

Man hat diese Erscheinungen zu benutzen gesucht, um das sehr wichtige blem der Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom zu lösen[1]). Sei *M* Fig. 64 eine Wechselstromquelle von etwa 100 Volt seien A_1, A_2, B_1, B_2 Aluminiumzellen mit einer minium- und einer Kohlenelektrode (erstere klein, tere groß gezeichnet) in einem Elektrolyten, der e Aluminiumanode auf 100 Volt zu polarisieren ubt, so kann aus dem Leiter *C* der positive Strom r durch A_1 abfließen, wo dann das Aluminium thode ist, während hier der negative Strom nicht durch könnte, weil dadurch das Aluminium gegen e Kohlenkathode Anode würde. Umgekehrt kann ch A_2 nur der negative Strom und entsprechend halten sich B_2 und B_1. Dadurch werden der ter *H* nur positiv, *G* nur negativ geladen und bilden ei Pole, von denen aus im Widerstand *W* Gleichtom von *H* nach *G* fließen kann. Ob diese Verrichtung ausgedehnte technische deutung erlangen wird, muß dahin gestellt bleiben; die Haltbarkeit der Aluminiumoden soll bisher für Dauerbetrieb keine zufriedenstellende sein, wenngleich sie rch die Wahl des geeigneten Elektrolyten (borsaures Natron) gesteigert werden kann.

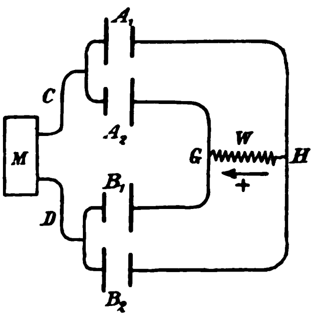


Fig. 64.

Anhang.

e) Technische Herstellung unlöslicher Anoden, insbesondere der Kohlenanoden.

Sollen an einer Anode Anionen entladen werden, so muß sie gegen den treffenden Elektrolyten unlöslich sein. Daß Metalle oft unlösliche Anoden lden, ohne schlechthin und unter allen Umständen unlöslich zu sein, wurde ben schon erörtert. Im Anschluß daran seien einige Gesichtspunkte für die chnische Benutzung und Herstellung unlöslicher Anoden erwähnt.

Daß man angesichts der Aufgabe, eine unlösliche Anode zu benutzen, nächst an das **Platin** denkt, ist ebenso selbstverständlich, wie daß dessen oher Preis auch zugleich mancherlei seine Benutzung einschränkende bzw. sschließende Bedenken erweckt. Platinanoden wird man technisch um so folgreicher benutzen, je größere Oberfläche auf ein gegebenes Gewicht Platin ei möglichst hoher mechanischer und chemischer Widerstandsfähigkeit zu ereichen ist. Die beiden letzteren Eigenschaften (die chemische Widerstandsähigkeit zumal bei Elektrolyse von Chloridlösungen) werden erheblich erhöht urch Zumischung von 10% Iridium zum Platin[2]), wodurch eine wesentliche reissteigerung noch nicht bewirkt wird. Dieser Zusatz bedingte aber früher, aß dünne Bleche leicht rissig und brüchig wurden. Es ist das Verdienst der irma W. C. Heräus in Hanau, den Grund dieses Mangels in einem Rutheniumehalt des benutzten Iridiums gefunden und das Verfahren zur Reinigung des ridiums vom Ruthenium technisch ausgebildet zu haben. Es ist jetzt möglich, in gegebenes Gewicht **Platin mit 10% Iridium** auf sehr große Oberflächen uszuwalzen. Man ist dabei bis zu einer Stärke des Bleches von nur 0,007 mm erabgegangen, von welchem 1 qdm, also eine Gesamtoberfläche von 2 qdm, nur

1) Pollack, Compt. rend. 124, 1443 (1897); L. Grätz, Zeitschr. Elektroch. 4, 67 (1897).

2) Eine weitere, aber den Preis der Anoden erheblich erhöhende Steigerung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Platinanoden erreicht man, wenn man den Iridiumzusatz bis auf % vermehrt.

etwa 2 g wiegt. Hierbei kommt aber als neue Schwierigkeit in Betracht, daß Elektroden von solcher Dünne keine genügende Steifheit besitzen und keine gleichmäßige Stromverteilung über ihre ganze Fläche mehr erlauben, wenn der Strom ihnen, wie bei dickeren Elektroden üblich, an einer einzelnen Stelle des oberen Randes zugeführt wird. Die Firma Heräus überwindet beide Schwierigkeiten gut[1]), indem sie 2 cm breite Streifen der genannten Platinfolie an einige etwa je 2 cm voneinander entfernte, sehr dünne, horizontale Platiniridiumdrähte anschweißt, welche ihrerseits zu beiden Seiten einer die ganze Länge der Elektrode durchziehenden Stromzuführung befestigt sind. Diese auf andere Weise als durch einen stärkeren Platiniridiumdraht zu bewerkstelligen, ist bisher noch nicht in wirklich dauerhafter Form gelungen, so daß die Verbilligung, welche Platiniridiumanoden durch die Möglichkeit des weitgehenden Auswalzens erlangen können, zurzeit noch nicht voll zur Ausnutzung kommt. Platiniridiumanoden sind nun nicht nur gegen sauerstoffentwickelnde, sondern auch gegen chlorentwickelnde Elektrolyte sehr haltbar. Bei Elektrolyse einer konzentrierten Chlorkalium- oder Chlornatriumlösung ergaben sich auf 1 qdm dünnster Platiniridiumanoden (10 % *Ir*) folgende Gewichtsabnahmen[2]):

Stromdichte	Temperatur	Zahl der aufgewandten Amperestunden	Arbeitsbedingungen	Gewichtsabnahme
0,105 Amp/qcm	20—50°	800	ohne Diaphragma, also ohne Auftreten freien Chlors	0,1 mg
0,30 „	80°	1200		0,5 „
0,10 „	20°	240	mit Diaphragma, also unter Auftreten freien Chlors	0,0 „
0,167 „	80°	die ersten 200		3,5 „
		die zweiten 200		0,4 „

In Fällen, in denen weder während noch nach der Elektrolyse ein Angriff der Lösung auf die Anode stattfindet, ist es für die Abscheidung von Anionen nicht erforderlich, zu dem teuren Platin zu greifen. So genügt bei der Elektrolyse von Natronlauge Eisen oder Nickel als Anodenmaterial (vgl. S. 192). Für schwefelsaure Lösungen kann mit gutem Erfolge Blei benutzt werden. Dieses überzieht sich dabei sehr bald mit einer festhaftenden, gut leitenden Schicht von Bleisuperoxyd und kann als praktisch unangreifbar gelten, sofern der Elektrolyt frei von irgend größeren Mengen von Chloriden ist, bei seiner Herstellung also z. B. chlorreiche Fluß- oder Brunnenwässer nicht benutzt wurden. Derartige „Bleisuperoxydanoden" finden vielfach Verwendung, wo Metalle aus ihren Sulfatlösungen elektrolytisch gewonnen werden sollen.

Auch die Eigenschaften des magnetischen Eisenoxyduloxyds, den Strom zu leiten, und gegen chemische Angriffe außerordentlich widerstandsfähig zu sein, hat man verwertet, um diese Verbindung als Material für unlösliche Anoden zu verwenden. Man schmilzt dazu entweder unter Zuhilfenahme von Flußmitteln natürlichen Magnetit[3]) zu Platten, oder besser bloßes Eisenoxyd (z. B. die beim Abrösten der Pyrite verbleibenden und zuvor noch entkupferten Kiesabbrände) im elektrischen Ofen; hier geht Eisenoxyd in Oxyduloxyd über, dieses schmilzt und kann zum Guß von Anodenplatten dienen[4]). Die für das Verfahren jedenfalls wesentlichen Einzelheiten dieses Gusses werden geheim gehalten; die erzielten

[1]) Vgl. Zeitschr. Elektroch. 8, 147 (1902).
[2]) P. Denso, Zeitschr. Elektroch. 8, 149 (1902).
[3]) H. Blackmann, D. R. P. 92612 (1895).
[4]) Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 157112 (1902).

Solche Kohlenanoden[1]) sind nur insofern unlöslich, als bisher nichts spricht, daß sie Kohlenstoffionen in Lösung entsenden könnten. Dagegen sie aber nicht unangreifbar.

Es folgt dies zunächst daraus, daß sie stets Asche enthalten, welche weise in sauren oder alkalischen Flüssigkeiten löslich sein kann. Man ist bestrebt, den Aschengehalt der Kohlenelektroden möglichst niedrig zu Ein solcher von 1 bis 4% dürfte bei künstlichen Kohlen, von 0,3 bis 3% guten Retortenkohlen als normal gelten.

Vor allem aber unterliegt die Kohlensubstanz selbst der Verbrennung an ihr durch Elektrolyse anodisch entwickelten Sauerstoff. Dabei entsteht Hauptsache nach Kohlensäure, daneben organische Säuren (z. B. Mellithsäure vor allem jene ihrer Natur nach noch kaum erforschten, Kohlenstoff, Wasserstoff Sauerstoff enthaltenden Stoffe, welche man unter der Bezeichnung von Humus zusammenfaßt, und welche dadurch ausgezeichnet sind, daß sie ein wenig Wasser, leicht aber von Natronlauge mit tiefbrauner Farbe (vielleicht z. T. loïdal) gelöst werden, in dieser Lösung nach der Kathode hinüberwandern hier als dichter schwarzer Niederschlag abgeschieden werden.

Für den Angriff der Kohlenanoden kommt in Betracht, daß sie ihrer stellung nach stets porös sind, die Elektrolyse also nicht nur an ihnen, so auch in ihnen stattfindet. Je größer die Porosität einer Kohle ist, eine um größere Oberfläche von ihr unterliegt dem Angriff einer bestimmten Sauerstoff menge. Will man sich über die Porosität einer Kohle unterrichten, so bestimmt man einerseits aus der Wasserverdrängung eines gewogenen Stückes von ihr scheinbare spezifische Gewicht b, an einer anderen, pulverisierten Probe, etwa der Schwebemethode in Gemischen von Chloroform und Bromoform, das spezifische Gewicht a und findet dann nach der Formel $\frac{100(a-b)}{a}$ den prozentischen Anteil des Porenvolumens an dem von einer Kohle eingenommenen samtvolumen. Gute Retortenkohlen zeigen ein geringeres Porenvolumen (11 18%) als künstliche Kohlen (18 bis 28%).

In Hinblick auf den Angriff des elektrolytischen Sauerstoffs auf Elektroden aus amorpher Kohle sind diese als Anoden in sauren oder alkalischen Elektrolyten, welche an Platin lediglich Sauerstoff entwickeln würden, nicht zu brauchen Die anodische Oxydierbarkeit der Kohlenanoden ist größer, wenn der Sauerstoff an ihnen in saurer Lösung unter hohem, als wenn er in alkalischer Lösung niederem Anodenpotential entweicht. In 20prozentiger Schwefelsäure werden von dem anodischen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur mehr als 90%, 16prozentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur je nach der Natur Kohle 40 bis 75%, bei 50 bis 60° aber auch schon fast 100% zur Verbrennung der Kohle verbraucht. Neben diesem chemischen Angriff geht mechanischer Zerfall der Kohlen einher, welcher dadurch bedingt ist, daß einzelne Teile derselben leichter oxydiert werden als andere, diese daher untergraben werden und abfallen. Der mechanische Abfall kann unter Umständen die Menge der oxydierten Kohle erheblich übertreffen; er ist im Verhältnis zu dieser um geringer, je härter die Kohle ist. Die Gasentwicklung an den Elektroden ist ihrem Zerfall nicht Schuld, da Kohlen als Kathoden, an denen Wasserstoff auftritt, ganz unversehrt bleiben und in solchen Fällen auch mehrfach nützliche Anwendung finden.

Wenn nun auch Kohlenanoden in Lösungen von Sauerstoffsäuren oder Alkalien nicht zu benutzen sind, so haben sie doch ein sehr ausgedehntes Verwendungsgebiet bei der Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride gefunden.

[1]) Über ihr Verhalten gegen wässerige Elektrolyte s. L. SPRÖSSER, Zeitschr. Elektroch. 971. 987. 1012. 1027, 1071, 1083 (1901).

)ie Halogene greifen die Kohlen — sofern diese nicht infolge ungenügenden ens noch teerige, chlorierbare oder bromierbare Stoffe enthalten — so gut icht an. Da aber auch hierbei, wie in Kapitel 14 eingehend gezeigt wird, aber Sauerstoff anodisch entwickelt wird, sind auch in diesen Fällen Kohlen-en nicht unangreifbar, und zwar um so weniger, je mehr Sauerstoff an ihnen n den Halogenen entladen wird.

Eine wichtige Verbesserung und Ausdehnung ihres Anwendungsgebietes haben Kohlenanoden dadurch erfahren, daß es gelungen ist, sie in Graphit über-ren. Dieser besitzt auch gegenüber der bestleitenden amorphen Kohle i ein sehr gesteigertes Leitvermögen, daneben sehr viel höhere Widerstands-keit gegen Elektrolytsauerstoff, und die neben Kohlensäure dabei auftretenden itoxyde sind ganz unlösliche Körper; das Ausbleiben der Braunfärbung bei tzung der Graphitanoden in Natronlauge kann zur Kennzeichnung dieses riales und zu seiner Unterscheidung von amorpher Kohle verwertet werden. Graphitelektroden stehen auch dadurch im Gegensatz zumal gerade zu den standsfähigsten amorphen Elektrodenkohlen, daß sie sehr leicht jeder mecha-hen Bearbeitung zugänglich sind, also durchaus nicht wie jene zumeist genau ler Form hergestellt werden müssen, in der sie nachher verwendet werden n.

Die Umwandlung der Kohle in Graphit geschieht durch die im elektrischen n mögliche Temperatursteigerung. Die französische Firma Le Carbone arbeitet ei wesentlich nach dem Verfahren von Girard und Street[1]), bei welchem Graphitierung dadurch erreicht wird, daß der zuvor geformte Kohlenkörper sam durch einen elektrischen Lichtbogen hindurch bewegt wird.

In großem Umfang wird Graphitierung mittels Widerstandserhitzung von Kohle h Acheson[2]) in Niagara-Falls betrieben. In einem mit Karborundum (SiC) estampften, 9 m langen, rechteckigen Ofen werden die zuvor fertig geformten troden, in Kohlenklein eingebettet, als Widerstand zwischen die beiden an Schmalseiten des Ofens befindlichen Stromzuführungen eingefügt, und die n 3 bis 3,5 Tonnen betragende Ofenbeschickung anfangs mit 3000 Ampere bei Volt, später, wenn der Widerstand kleiner geworden, mit 9000 Ampere bei n 80 Volt, also unter Aufwand von 1000 Pferdestärken, 24 Stunden lang er-t. Dabei gehen die Elektroden vollkommen in Graphit über. Diese sonst nur r schwer und langsam sich vollziehende Umwandlung erfährt bei diesem Ver-ren dadurch eine wesentliche Beschleunigung, daß die benutzte amorphe lenmasse gewisse Mengen von Oxyden, wie Eisenoxyd, Tonerde, Kieselsäure, feinster Verteilung enthält. Es bilden sich dabei Karbide der betreffenden talle, welche alsdann in Graphit und Metalldampf zerfallen, während der letztere der von amorpher Kohle zu Karbid gebunden wird. Schließlich aber ver-npft das Metall, wenn keine amorphe Kohle mehr zugegen ist; die graphitierte ktrode zeichnet sich daher auch durch geringen, leicht unter 1 % zu haltenden hengehalt aus.

Der Unterschied in der Angreifbarkeit von Anoden aus amorpher Kohle l aus Acheson-Graphit bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen ergibt sich der auf folgender Seite gegebenen Übersicht[3]).

Man sieht, in Schwefelsäure, wie natürlich auch in Sulfatlösungen, lassen Graphitanoden ebensowenig wie Anoden aus amorpher Kohle verwenden. Natronlauge und anderen alkalischen Lösungen sind sie dagegen mit Erfolg endbar, und auch bei der Chloridelektrolyse besitzen sie erhebliche Vor-:, welche noch dadurch gesteigert werden, daß die den chemischen Angriff

---

[1] Zeitschr. f. Elektroch. 7, 144.

[2] Electrochemical Industry, 1, 52—54 (1903). Vgl. auch Cl. L. Collins: Über die nische Bearbeitbarkeit von Graphit, ebenda 1, 27.

[3] F. Foerster, Zeitschr. Elektroch. 8, 146 (1902).

begleitende mechanische Abbröckelung beim Acheson-Graphit verhältnismäßig gering ist.

Elektrolyt	Zur Oxydation der Anode wurden von der Stromarbeit verbraucht	
	bei Graphit	bei amorphen Kohlen
2-*n*-*NaOH* von 20°	2%	50—78% (ausnahmsweise 14%)
20 prozentige *NaCl*-Lösung von 60° und ohne Diaphragma	7,4%	12—41%
20 prozentige Schwefelsäure von 18°	94—96%	85—97%

Kapitel 12.

Anwendungen der Elektrochemie der Metalle.

1. Quantitative Bestimmung und Trennung von Metallen durch Elektrolyse[1].

Auf die Möglichkeit, die elektrolytische Abscheidung von Metallen zu deren antitativer Bestimmung und Trennung nutzbar zu machen, hat zuerst WOLCOTT BBS[2]) und wenig später C. LUCKOW[3]) hingewiesen und zwar Letzterer besonders i Gelegenheit eines von den Mansfelder Hütten zwecks Ausarbeitung einer einhen und sicheren Kupferbestimmung erlassenen Preisausschreibens.

Es handelt sich dabei stets darum, daß man auf einer gewogenen Platinkathode s zu bestimmende Metall quantitativ und frei von anderen in der Lösung anenden Metallen in gut wägbarer Form abscheidet, während als Anode ebenls eine solche aus Platin dient. Dieses Gebiet der angewandten Elektrochemie außerordentlich oft und vielseitig bearbeitet worden. Lediglich unter dem sichtspunkt, für jeden möglichen Fall elektroanalytische Verfahren zu suchen, von vielen sorgfältigen Forschern hier eine große Fülle von Einzeltatsachen tgestellt worden, deren wissenschaftliche Sichtung und Klärung aber noch viel wünschen übrig läßt.

Theorie der quantitativen Abscheidung und Trennung der Metalle[4]).

Theoretisch handelt es sich hierbei um zwei Fragen:

1. Welches sind die Bedingungen zur quantitativen Abscheidung der etalle aus wässeriger Lösung eines ihrer Salze durch Elektrolyse?

2. Wie ist vorzugehen, um Metalle quantitativ voneinander zu trennen?

Daß es sich hierbei nur überhaupt um solche Metalle handeln kann, welche er Strom aus der verdünnten, wässerigen Lösung ihrer Salze regulinisch abcheidet, ist selbstverständlich.

Die Frage nach den Bedingungen der quantitativen Abscheidung eines Metalles ist nach dem, was wir oben (S. 194) über die Abscheidbarkeit der Metalle aus wässeriger Lösung gesagt haben, dahin zu beantworten, daß die zur elektrolytischen Wasserstoffentladung aus dem Elektrolyten erforderliche Arbeit niemals kleiner sein darf als diejenige zur Abscheidung des Metalles, solange dessen Konzentration noch oberhalb der Grenze seiner qualitativen Nachweisbarkeit liegt. Es muß also die für die Metallabscheidung aus wässeriger Lösung geltende Bedingung:

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \leqq \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{p_{H^\cdot}} + \eta$$

erfüllt sein für alle Werte von p, dem osmotischen Druck der Metallionen in der

[1]) Vgl. A. CLASSEN, Quantitative Analyse durch Elektrolyse 4. Aufl. (1897). Berlin bei Julius SPRINGER; B. NEUMANN, Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle, Halle bei W. KNAPP, 1897; EDGAR F. SMITH, Electrochemical Analysis, deutsch von M. EBELING, Berlin bei WEIDMANN; ferner zahlreiche Arbeiten von F. RÜDORFF, G. VORTMANN u. a.

[2]) Zeitschr. analyt. Ch. 3, 334 (1864).

[3]) Dingl. polyt. Journ. 177, 296 (1865); Zeitschr. analyt. Ch. 8, 23 (1869).

[4]) Vgl. H. DANNEEL, Ber. d. internat. Kongresses f. angew. Chemie. Berlin 1903. IV S. 675.

Lösung, bei welchen das Metall in der Lösung mit den Mitteln der qualitativen Analyse noch nachgewiesen werden kann. Eine absolut vollständige Abscheidung eines Metalles aus wässeriger Lösung ist weder theoretisch möglich noch auch für die genauesten Analysen praktisch erforderlich. Die Grenzen der analytischen Nachweisbarkeit der Metalle sind sehr verschiedene. Sie versagen oft schon, wenn die Konzentration des Metallsalzes auf die Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-6} Grammatome im Liter herabgegangen ist.

Sehr oft kann man sich auch damit begnügen, daß die elektrolytische Ausfällung so weit getrieben ist, daß nur noch 0,1 bis 0,2 mg des Metalles in der Lösung verbleiben. Obige Formel lehrt, daß eine solche Grenze um so leichter zu erreichen sein wird, eine je höhere Konzentration sie für den in Lösung bleibenden Metallrest bedeutet, bzw. daß die Metallkonzentration, bei welcher die Abscheidung der letzten Anteile eines Metalles unter gegebenen Umständen aufhört, einer um so kleineren Gewichtsmenge des Metalles entspricht, je kleiner das angewandte Volumen des Elektrolyten ist. Man kann also gegebenenfalls durch Benutzung kleinerer Lösungsvolumina die Genauigkeit von Elektroanalysen erhöhen.

Für alle Metalle, welche für gleiche Ionenkonzentration erheblich negativere Potentiale geben als der Wasserstoff, deren P also weit unter P_H liegt, ist obige Ungleichung auch für größere $H^{\cdot}$-Konzentrationen erfüllt, sie sind aus saurer Lösung quantitativ abscheidbar. Diese Möglichkeit besteht z. B. für Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismut. Von diesen ist zumal das Kupfer dadurch ausgezeichnet, daß es nicht nur praktisch vollständig, sondern auch in bequem wägbarer Form sehr leicht vom Strome niedergeschlagen wird. Es ist daher dasjenige Metall, bei dessen quantitativer Bestimmung die Elektrolyse am längsten und ausgiebigsten gebraucht wird.

Ist nach der Spannungsreihe ein Metall für den Fall, daß $p = p_{H^{\cdot}}$ ist, positiver als der Wasserstoff, so ist es nach obiger Formel auch aus saurer Lösung dennoch quantitativ abscheidbar, wenn in dieser auch $p_{H^{\cdot}}$ auf einem sehr kleinen Betrage gehalten wird, oder wenn η, die Überspannung des Wasserstoffs am abgeschiedenen Metalle, einen hohen Wert hat, oder wenn beide Bedingungen zugleich innegehalten werden. Auf Abscheidung aus wenigstens schwach saurer Lösung legt man oft deshalb besonderen Wert, weil aus völlig neutraler Lösung leicht auch kleine Mengen von Metalloxyden an der Kathode sich niederschlagen.

Wir wollen, um die Erscheinungen bei der elektrolytischen Abscheidung eines elektropositiveren Metalles etwas genauer zu verfolgen, von einer ganz schwach sauren Sulfatlösung dieses Metalles ausgehen, welche, wie es der üblichen Ausführung quantitativer Metallbestimmungen entspricht, mäßig verdünnt, höchstens 0,1-normal in bezug auf das Metallsalz ist; als Elektroden seien, wie schon erwähnt, solche aus Platin benutzt. Der Strom scheidet dann, wenn zu Beginn der Elektrolyse die kathodische Stromdichte groß genug ist, daß die geringe Konzentration der Wasserstoffionen dem Bedarfe des Stromes nicht genügt, auf der Kathode das Metall der Lösung ab, und dieses bestimmt nun den Wert, welchen η zunächst annimmt. Würde dadurch die Wasserstoffentwicklung so erschwert, daß an der Kathode zunächst ausschließlich Metallabscheidung stattfände, so kann das hier doch nicht andauern. Denn in dem Maße, wie das Metall an der Kathode abgeschieden wird, entsteht an der Anode freie Säure, vermehrt sich also im Elektrolyten und also auch an der Kathode $p_{H^{\cdot}}$, während für die Metallionen p abnimmt. Dann muß, da η für gleiche Beträge von p und $p_{H^{\cdot}}$ bei positiveren Metallen annähernd dem Unterschied zwischen $\frac{RT}{nF}\ln\frac{P}{p}$ und $\frac{RT}{F}\ln\frac{P_H}{p_{H^{\cdot}}}$ entspricht (S. 182), bald $\frac{RT}{nF}\ln\frac{P}{p} = \frac{RT}{F}\ln\frac{P_H}{p_{H^{\cdot}}} + \eta$ werden: es wird Wasserstoffentwicklung neben der Metallabscheidung einsetzen. Darum ist aber jetzt die

ere noch nicht abgebrochen. Es wurde schon oben (S. 173, Fig. 60) ganz allein ausgeführt, daß, wenn einem zunächst vom Strome entladenen Kation ein es Kation sich zugesellt, dieses damit durchaus nicht alsbald die ganze Stromt auf sich lenkt. Denn es ist das bisher allein abgeschiedene Ion, hier das ion, an der Elektrode bis jetzt auch in kleinerer Konzentration vorhanden als ektrolyten. Würde jetzt seine Entladung aufhören, so würde es sehr bald an Kathode in größerer Konzentration erscheinen als mit deren Potential verträg wäre. Daher muß das Metall immer noch weiter abgeschieden werden, wenn Wasserstoffionen zugleich entladen werden. Je mehr aber dadurch Metallionenkonzentration im Elektrolyten abnimmt, um so weniger diffundiert einer bestimmten Zeit an die Kathode, um so kleiner wird bei konstanter mstärke die Stromausbeute an Metall. Sie würde aber, zumal $p_{H^\cdot}$ immer von der Anode her vermehrt wird, sehr bald auf den Betrag Null herabsen, wenn hier nicht ein weiteres Moment die Metallabscheidung begünstigte. urch, daß die Stromausbeute an Metall abnimmt, wächst ja bei konstanter mstärke die Stromdichte, mit welcher die kathodische Wasserstoffentwicklung gt, und das bewirkt, wie oben (S. 183) gezeigt, eine beträchtliche Steigerung η. Wird schließlich die Metallionenkonzentration gegenüber derjenigen der erstoffionen so klein, daß die Metallabscheidung nur noch einen geringen Teil r Stromstärke beansprucht, so wächst die Stromdichte der Wasserstoffentwicklung noch unbedeutend; aber auch jetzt kann η bei fortgesetzter Elektrolyse noch ehmen, da sein Wert auch bei konstanter Stromdichte nicht unveränderlich ist, dern bei ununterbrochener Elektrolyse im Laufe der Zeit allmählich einem Maximum zustrebt. Es kann daher ein elektropositives Metall auch bei nicht unerheblichem Betrage von $p_{H^\cdot}$ dank dieser Veränderlichkeit von η quantitativ abgeschieden den. Man übersieht auch, daß es einen von der Stromdichte abhängigen, und ihr zunehmenden Wert von $p_{H^\cdot}$ für jedes Metall gibt, oberhalb dessen seine ktrolytische Abscheidung nicht mehr quantitativ, sondern unvollständig erfolgt. e Kenntnis der Änderungen, welche η mit der Stromdichte und der Zeit an den schiedenen Metallen erleidet, ist also sehr wichtig zur genauen Deutung der zur ntitativen Abscheidung elektroposiverer Metalle erforderlichen Bedingungen.

Für die am häufigsten elektroanalytisch abgeschiedenen positiveren Metalle ien diese etwas näher erläutert[1]). Das Kadmium besitzt ein verhältnismäßig nig positives Potential und gibt andererseits für die Wasserstoffentwicklung an ihm e sehr hohe Überspannung; es kann daher selbst aus einer durch freie Schwefelure doppeltnormalen Lösung quantitativ abgeschieden werden, während bei der ppelten Säurekonzentration aus 100 ccm der Lösung von 0,2 g *Cd* bei 0,07 Ampere %, bei 0,24 Ampere an derselben Kathode aber 92% abgeschieden werden. ckel dagegen, welches zu seiner Abscheidung ein höheres Kathodenpotential fordert als Kadmium und zugleich eine viel geringere Überspannung des Wasserffs ergibt als dieses, kann aus seiner Sulfatlösung, wenn diese von vornherein ie Schwefelsäure enthält, nicht mehr quantitativ gefällt werden. Dagegen ergt dies, wenn eine anfangs neutrale Nickelsulfatlösung elektrolysiert wird, und n deren Konzentration so bemißt, daß der Säuretiter am Ende der Elektroe nicht höher als 0,03-normal ist. Freilich werden die letzten Mengen *Ni* er nur langsam abgeschieden, vermutlich weil der hierzu erforderliche Anstieg n η nur schwer erfolgt. Das noch viel stärker elektropositive Zink kann aber ch aus anfangs neutraler Sulfatlösung nicht mehr quantitativ abgeschieden rden, da die an der Anode entstehende freie Schwefelsäure dies verhindert. Aber ch hier gelangt man zur quantitativen Abscheidung, wenn man durch Zusatz n Natriumacetat die Wasserstoffionenkonzentration im Elektrolyten auf einem hr kleinen Betrage hält (vgl. S. 56).

---

[1] Nach P. DENSO, Zeitschr. Elektroch. 9, 463 (1903).

In solchen Fällen, in denen eine irgend erheblichere $H^{\cdot}$-Konzentration quantitative Metallfällung hindert oder stark verzögert, arbeitet man oft mit lischen Elektrolyten. Dazu ist aber erforderlich, daß das zu bestimmende auch bei Gegenwart von Alkali in der Lösung bleibt. Da aber die Sch metalle von Alkalien in Gestalt ihrer Hydroxyde gefällt werden, kann Mittel nur da angewandt werden, wo durch Komplexbildung die Hydroxyd überschüssigem Alkali löslich sind, also wie bei Nickel und Kobalt nach Zusatz, da diese mit Ammoniak komplexe Kationen, z. B. $[Ni(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ oder bei Zink, welches mit Natron- oder Kalilauge komplexe Anionen $ZnO($ bildet. Diese komplexen Ionen stehen ja stets mit ihren Bestandteilen, also freien Metallionen im Gleichgewicht:

$$Ni(NH_3)_4^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ni^{\cdot\cdot} + 4\,NH_3$$
$$ZnO(OH)' + H_2O \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 3\,OH' \;.$$

In unsere Formel ist dann für p der osmotische Druck eben dieser kle Mengen von Metallionen einzusetzen, und man sieht, daß Alkalizusatz nur da Ziele führt, wo die Metallionenkonzentration durch ihn weniger stark vermin wird, als die $H^{\cdot}$-Konzentration der Lösung. Für das Kation $Ni(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$, welc ja nur bei starkem Ammoniaküberschuß in Lösung beständig ist, trifft dies ebe zu wie für das Anion $ZnO(OH)'$, denn Nickel bzw. Zink können leicht ammoniakalischer bzw. ätzalkalischer Lösung quantitativ gefällt werden.

Während nur wenige Metalloxyde erheblich in Alkalien löslich sind, kann stets Komplexsalze herstellen, aus deren Lösung Alkali kein Metallhydroxyd fällt, oder welche an sich schon eine sehr kleine Wasserstoffionenkonzentratio zulassen, wie z. B. das alkalisch reagierende Cyankali. Da zugleich, wie (S. 202) schon erwähnt, gerade aus Komplexsalzlösungen die Metalle in schön dichter Form auf der Kathode sich abscheiden, hat man immer wie die verschiedensten komplexen Metallsalze zur quantitativen elektrolytisch Metallbestimmung zu benutzen gesucht. In erster Linie stehen hier die Meta doppelcyanide $K_xM(CN)_y$; ihnen reihen sich an: die Sulfosalze, wie R_3Sb oder R_2SnS_3, ferner die Metallverbindungen der oxalsauren, zitronensauren, wei sauren, pyrophosphorsauren Alkalien. In diesen Lösungen bestehen nun in der T die Bedingungen zur quantitativen Abscheidung vieler Metalle, für einzelne, z. B. d Eisen oder das Antimon, treten sie hier überhaupt erst ein. Allerdings wird m sich auch zu vergegenwärtigen haben, daß in solchen Lösungen die Metallionen ste im Gleichgewicht mit den Komplexionen und den komplexbildenden Anionen si befinden, daß also unter Umständen bei großer Konzentration der letzteren au bei erheblichem Metallgehalt der Lösung p so klein werden kann, daß die qua titative Abscheidbarkeit des betreffenden Metalles in solcher Lösung aufhört. Das i z. B. bei den cyankalischen Lösungen von Kupfer oder Zink der Fall, und zw um so mehr, je stärker das Cyankalium in der Lösung gegenüber dem Meta cyanid überwiegt. Trotzdem aber kann, wie die Erfahrung gelehrt hat, aus Cyanka lösungen sowohl Kupfer wie Zink quantitativ gefällt werden. Diese Abscheidu aber dauert hier, wie auch beim Kadmium, sehr lange, und zwar, wie sich g zeigt hat, deshalb, weil sie nur in dem Maße fortschreitet, wie der Strom der Anode das Cyankali im Elektrolyten zerstört[1]).

Andererseits bringen die Salzzusätze, welche oft zur Erreichung der Kom plexbildung in großem Überschuß anzuwenden sind, mancherlei Störungen m sich. Das Cyankalium löst in kleiner Menge das Platin der Anode, welch dann auch in den Kathodenniederschlag mit übergeht[1]), aus zitronensaurer od

[1]) Nach Versuchen von F. Spitzer (Dresdener Laborat.). Vgl. auch H. Freudenbe Zeitschr. phys. Ch. 12, 101 u. 102.

saurer Lösung fallen die Metalle leicht etwas kohlenstoffhaltig aus[1]), oder osalze scheiden an der Anode Schwefel ab[2]). Man wird daher als Regel tellen, daß man die Benutzung solcher Komplexsalze möglichst zu vermeiden wenn man den gleichen Zweck ohne ihre Mitwirkung erreichen kann.

Endlich sei im Hinblick auf die Formel, welche für die Metallabscheidung en zugrunde gelegt wurde, noch hervorgehoben, daß der in ihr vorkommende rt P_H, und damit überhaupt der Wert des zur Wasserstoffentwicklung erderlichen Potentials durch Gegenwart von Depolarisatoren stark herabgedrückt den kann, diese also der quantitativen Metallabscheidung im allgemeinen unnstig sind. Solche Depolarisatoren sind vor allem die Salpetersäure und ihre lze, welche an der Kathode schon bei relativ niederen Potentialen leicht zu lpetrigsauren Verbindungen oder zu Ammoniak reduziert werden. Salpetersäure irkt also für quantitative Metallabscheidung, wie man im Sinne unserer Formel ch sagen kann, so, als ob p_H sehr vergrößert würde, also als ob der Elektrolyt ßerordentlich viel stärker sauer wäre, als er wirklich ist; die aus schwefelsaurer sung so leicht mögliche Bestimmung des Kadmiums ist es deshalb nicht mehr, n statt der dabei zulässigen freien Schwefelsäure die äquivalente Menge freier lpetersäure in der Lösung zugegen ist. In ammoniakalischer Nickellösung kann ch Anwesenheit reichlicher Nitratmengen die Nickelabscheidung ganz unterbleiben. In das gleiche Gebiet gehört es, daß manchmal Chloride, deren Anwesenheit man im sauren Elektrolyten mit Rücksicht auf die Chlorentwicklung tunlichst vermeidet, in alkalischer Lösung die Metallabscheidung stören. In schwach alischer Lösung bilden nämlich die anodisch entladenen Cl' reichlich das n der Kathode stark depolarisierend wirkende Hypochlorit, während in stärker alischer Lösung fast ausschließlich das an der Kathode nicht zu reduzierende hlorat entsteht (vgl. Kap. 14, B, 2, a, γ). Deshalb ist Nickel in ammoniakalischer ösung bei Gegenwart von Chlorid nur dann schnell und quantitativ abscheidbar, nn das freie Ammoniak im großen Überschuß vorhanden ist[3]), welcher natürich in Nitratlösungen nicht die gleichen nützlichen Dienste leisten kann. Diese nd ähnliche, früher in ihrem Zusammenhange kaum zu verstehenden Dinge sind bo an der Hand der Nernstschen Theorie ohne weiteres zu übersehen. Als ein eiterer gelegentlich sehr störend wirkender Depolarisator seien Alkalipolysulfide nannt, deren Gegenwart die sonst leicht zu erreichende quantitative Abscheiung von Antimon und Zinn aus Sulfosalzlösungen beeinträchtigt.

Im Wesen der Wirksamkeit der Depolarisatoren liegt es, daß sie allmählich s dem Elektrolyten verschwinden, sofern sie nicht, wie die letztgenannten toffe, an der Anode immer neu gebildet werden. In jedem Falle befinden sie ch in zeitlich veränderlicher Konzentration im Elektrolyten, und hierdurch kommen ne Komplikationen und Unsicherheiten zustande.

Will man also auch für die Elektroanalyse den bei jeder anderen quantitativalytischen Methode zu beachtenden Grundsatz befolgen, einen bestimmten Zweck ets mit den einfachsten und in ihrer Wirksamkeit übersichtlichsten Mitteln zu reichen, so folgt, daß man tunlichst von Komplexsalzen absehen und on den einfachen Salzen der Metalle für ihre elektroanalytische Bestimmung die Sulfate zu bevorzugen hat, eine oft ganz überflüssigerweise ßer acht gelassene Forderung.

In zweiter Linie ist theoretisch die Frage zu beantworten, auf welche Weise quantitative Trennungen zweier Metalle durchführbar sind. Dabei kommen wei Wege in Betracht. Der eine, von M. Kiliani schon benutzte, aber in seinem

[1]) Vielleicht bilden die genannten organischen Säuren an der Anode hochmolekulare Kondensationsprodukte, welche wie die bei der Oxydation von Anodenkohlen entstehenden Körper durch Elektroosmose nach der Kathode gelangen.

[2]) Vgl. K. Koelichen, Zeitschr. Elektroch. 7, 629 (1901) u. a.

[3]) F. Oettel, Zeitschr. Elektroch. 1, 192 (1894).

Wesen erst von H. FREUDENBERG[1]) auf LE BLANCs Anregung klar gestellte Weg ist der, daß man eine Badspannung wählt und während der Elektrolyse aufrecht erhält, welche genügt zur Abscheidung des gewünschten Metalles M_1, aber nicht dazu ausreicht, auch das nächst positivere in der Lösung vorhandene Metall M_2 niederzuschlagen. Damit dann die Trennung eine quantitative wird, muß das Potential von M_1, der Betrag von $\varepsilon_1 = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1}$, für alle analytisch nachweisbaren Werte von p_1 niedriger sein als $\varepsilon_2 = \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{P_2}{p_2}$ für den in der Lösung herrschenden Betrag von p_2, des zweiten Metalles M_2. Je weiter die beiden Potentiale für gleiche Werte von p_1 und p_2 auseinander liegen, wobei sie die Werte ε_1' und ε_2' haben mögen, um so eher ist diese Bedingung erfüllt, aber man sieht auch, daß das Verfahren keine allgemeine Bedeutung hat. Es hat diese namentlich nicht für die Lösungen vieler Komplexsalze, da sehr oft das elektronegativere Metall (z. B. *Cu*, *Ag*, *Au*) stärker komplexe Anionen liefert als das elektropositivere (*Zn*, *Cd*), also p_1 dann bei gleicher Gesamtkonzentration sehr viel kleiner ist als p_2, und daher ε_1' und ε_2' einander sehr nahe kommen[2]). Im Falle, daß die Werte von ε_1' und ε_2' genügend weit auseinander liegen, um das Verfahren möglich zu machen, wird man die anzuwendende Klemmenspannung möglichst weit über der Zersetzungsspannung des Salzes von M_1 und nahe unter derjenigen des Salzes von M_2 wählen, um für den Summanden JW einen tunlichst hohen Betrag übrig zu behalten. Da aber die Polarisationsspannung einer Metallsalzlösung durch die anodische Sauerstoffentwicklung (S. 185) und die Verarmung der Metallionen an der Kathode schnell erheblich gesteigert wird, bleibt für JW bald nur ein sehr kleiner Betrag übrig, und es dauert auch bei möglichst geringem Elektrolytwiderstande die quantitative Abscheidung von M_1 nach diesem Verfahren nicht unerhebliche Zeit. Man kann diese sehr abkürzen, wenn man durch Platinierung der Anode deren Potentialanstieg vermindert und durch Bewegung des Elektrolyten die Diffusion der Metallionen nach der Kathode unterstützt[3]), oder den von O. BRUNCK[4]) empfohlenen einfachen Kunstgriff benutzt, die Elektroanalyse mit begrenzter Spannung in heißem Elektrolyten vorzunehmen. Die Erwärmung befördert hier sowohl die Diffusion im Elektrolyten wie sie den Potentialanstieg auch an einer glatten Platinanode sehr herabsetzt.

Das zweite Verfahren der quantitativen Trennung eines Metalles von einem anderen besteht darin, daß man statt mit bestimmter Spannung mit konstanter, und zwar beträchtlicher Stromstärke arbeitet, und daß man zugleich die Kathode dadurch unter dem zur Abscheidung von M_2 erforderlichen Potential hält, daß man den Strom nach Abscheidung von M_1 mit der Entladung von Wasserstoffionen beschäftigt. Dieses Verfahren hat ebenfalls keine allgemeine Bedeutung; es ist im wesentlichen auf die Benutzung saurer Lösungen und auf solche Metalle beschränkt, von denen bei gegebener $H^{\cdot}$-Konzentration das eine quantitativ, das andere gar nicht gefällt wird. Man pflegt vielfach auf solche Weise negative Metalle von solchen zu trennen, welche nach der Spannungsreihe positiver sind als der Wasserstoff, muß aber, um auch Metalle von so hoher Überspannung wie z. B. Kadmium, von der Mitfällung auszuschließen, zur Ansäuerung Salpetersäure nehmen, um das zur $H^{\cdot}$-Entladung erforderliche Potential möglichst tief zu halten. Aber auch positivere Metalle, wie Kadmium und Zink, können bei hinreichender $H^{\cdot}$-Konzentration in schwefelsaurer Lösung (wenn diese durch freie Schwefelsäure etwa doppelt normal ist) nach diesem Verfahren voneinander ge-

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 12, 97 (1893).
[2]) Vgl. J. E. ROOT, Journ. of Physical Chemistry 7, 428 (1903).
[3]) P. DENSO, a. a. O.
[4]) Nach freundlicher Privatmitteilung von O. BRUNCK.

...t werden[1]), welches in einfachster und sicherster Weise die sonst so ...rige, genaue Bestimmung auch kleiner Mengen Kadmium neben großen ...en Zink gestattet. Es beruht dies darauf, daß Zink, welches auf einer Zink...ode auch aus so saurer Lösung, wie angegeben, bei höherer Zinksulfat...ntration reichlich, wenn auch bei weitem nicht quantitativ gefällt wird, auf ... elektrolytisch mit Kadmium überzogenen oder aus Platin bestehenden ...ode nicht im geringsten vom Strome gefällt wird, weil an solchen Elektroden, ... der Überspannung des Wasserstoffs an ihnen, das zur Zinkabscheidung er...liche Potential nicht erreicht wird.

Bemerkt sei, daß alle diese „quantitativen" Trennungsverfahren wenigstens ...etisch keine ganz streng exakten sind. Soll sich nämlich eine Elektrode mit den ...ngen zweier verschiedenen Metalle im Gleichgewicht befinden, so ist das nur ...ich, wenn auch beide Metalle sich auf ihr niedergeschlagen finden. Ist nun für ...eiden Metalle M_1 und M_2 in ihren reinen Lösungen bei gleicher Ionenkonzen...on ε_1' negativer als ε_2', und taucht M_1 in seine Lösung, welche auch Ionen von ...enthält, so muß auch von diesem Metall so viel auf der Kathode sich nieder...gen, daß $\frac{RT}{n_2F}\ln\frac{P_2}{p_2} = \frac{RT}{n_1F}\ln\frac{P_1}{p_1}$ wird. Dies kann aber, da für die reinen ...lle die Werte von P_1 und P_2 verschieden sein sollen, nur dadurch erreicht ...en, daß P_2 unter den für das reine Metall M_2 geltenden Wert herabgeht, ... M_2 muß in so kleiner Konzentration in M_1 sich in fester Lösung befinden, ... jetzt sein Lösungsdruck obiger Forderung genügt[2]). Hierzu sind, soviel bisher ...nt, stets ganz geringfügige Mengen von M_2 ausreichend, welche auch bei ... für quantitative Trennungen benutzten Entfernungen des Kathodenpotentials ... Potential von M_2 noch innerhalb oder unterhalb der bei quantitativen ...lysen zulässigen Fehlergrenzen liegen; diese Mengen sind um so größer, je ...er ε_1' und ε_2' einander liegen; sehr erheblich aber können sie durch Legie...bildung, welche ja auf die Entladung von M_2 depolarisierend wirkt (S. 176), ...eigert werden (vgl. z. B. S. 253).

b) Ausführung quantitativer Metallbestimmungen.[3])

Obgleich es sich als möglich erwiesen hat, eine große Zahl von Metallen ...antitativ durch Elektrolyse zu bestimmen und zu trennen, so findet diese doch ... allgemeinen nur bei quantitativen Bestimmungen einer beschränkten Zahl von ...etallen praktisch Anwendung. Denn neben der häufig erreichbaren hohen Ge...igkeit besteht der große Vorteil der Elektrolyse in ihrer großen Einfachheit: ...ie Elektrode wird vor der Elektrolyse gewogen und nach Vollendung der Metall...scheidung aufs neue gewogen, nachdem der Metallniederschlag durch Waschen ...it Wasser und Alkohol und kurzes Erwärmen gereinigt und getrocknet ist; die ...ektrolyse selbst aber soll nach richtiger Einstellung der Stromgrößen durchaus ...ch selbst überlassen werden, kann also beispielsweise über Nacht sich vollenden. ...erlangt nun, wie es eintreten kann, eine elektrolytische Metallbestimmung um...ndliche Manipulationen für die Wägung oder häufige Beaufsichtigung, so gehen ...ehr wesentliche Vorteile der elektrolytischen Arbeitsweise verloren, und man ...ürde durch eine elektrolytische Einrichtung in solchen Fällen keinen erheblichen Vorteil erkaufen. Andererseits bestehen für manche Metalle so einfache und ge...naue andere Bestimmungsverfahren, daß bei ihnen kein Bedürfnis für elektro-

[1]) L. Wolmann, Zeitschr. Elektroch. 3, 543 (1897); P. Denso, ebenda 9, 469 (1903); A. Hollard, Bull. Soc. Chim. [3], 29, 217 (1903).

[2]) Vgl. W. Nernst, Zeitschr. phys. Ch. 22, 539 (1897); A. Ogg, ebenda 27, 285 (1898).

[3]) Vgl. H. Nissenson, Ber. d. Internat. Kongresses f. angew. Chemie, Berlin 1903. IV, S. 675. Über Einrichtung elektroanalytischer Laboratorien s. H. Nissenson, Zeitschr. Elektroch. 1, 530 (1894); 6, 221 (1899); E. Smith, ebenda 7, 891 (1901).

in einem erheblich billigeren Preise eines Elektrodenpaares darin, daß le, welche sonst, wenigstens in ihren zuletzt aus der Lösung abgeschiedenen len, leicht pulvrig und schwammig abgeschieden wurden, auf Drahtnetzkathoden aus ihren einfachen Salzen auch in ihren letzten Anteilen in fest haftender gefällt werden, ohne daß der zu wählenden Stromdichte allzu enge Grenzen gen sind. So ist an solchen Elektroden die sonst sehr schwierige Bestimmung Wismut möglich[1]), die sonst recht heikle Zinkbestimmung gelingt sehr sicher, eine Spur von Schwammbildung[2]), und die Kupferabscheidung aus reiner Lösung, bei der sich an Schale oder Konus die letzten Anteile des Kupfers abscheiden, gelingt hier leicht, auch mit größerer Stromdichte[3]).

In theoretischer Hinsicht wurde bezüglich der Form, in welcher die Elektro- Metalle aus den Lösungen ihrer einfachen Salze abscheidet, schon oben 1) hervorgehoben, daß hierbei verdünnte Lösungen dazu neigen, statt dichter Niederschläge solche in pulvriger oder schwammiger Form zu geben. Für Auftreten lernten wir die unmittelbar an der Kathode herrschende, von Stromdichte beeinflußte Metallionenkonzentration als maßgebend kennen. Bei titativen Elektrolysen muß nun in der Lösung dauernd die Metallkonzentration hmen; es ist also beim Arbeiten mit konstanter Stromstärke unvermeidlich, die letzten Anteile des Metalles in nicht mehr ganz dichter Form sich ab- iden. Die Konzentration an der Kathode, aus welcher dies aber geschieht, so klein, daß, wenn annähernd die gleiche Konzentration in der ganzen ung herrscht, die in lockerer Gestalt zuletzt abgeschiedenen kleinen Metall- gen auf dem vorher niedergeschlagenen Metalle noch ganz fest haften. besteht also bei Benutzung z. B. der oben als für quantitative elektro- che Metallbestimmungen als besonders geeignet bezeichneten Sulfatlösungen die Erzielung guter Metallniederschläge das Erfordernis, die an der Kathode chende Konzentration des abzuscheidenden Metalles möglichst wenig durch mung unter diejenige im übrigen Elektrolyten herabgehen zu lassen.

An der Platinschale ist nun, wie an jeder massiven Kathode, eine stärkere Ver- ung der Metallionen verhältnismäßig leicht möglich; man sucht sie durch Wahl eter kleiner Stromdichten zu vermindern. Würde eine zur Bildung von Metall- er führende Verarmung an ihr eintreten, wenn noch größere Reste des Me- in der Lösung sind, so würden diese insgesamt locker, also in kaum wäg- er Form ausfallen. Eine Drahtnetzelektrode dagegen bietet, abgesehen von an ihr im Vergleich zur Schale größeren Gleichmäßigkeit der Stromdichten- ilung, durch ihre Form dem Zutritt der an der Kathode abzuscheidenden allionen ungleich viel günstigere Gelegenheit, einen viel größeren Diffusions- schnitt, als die Schale. Deshalb kann man hier unbedenklich höhere Strom- ten als dort anwenden und gelangt trotzdem zur guten Abscheidung auch solcher alle, welche, wie Wismut, an der Platinschale besonders stark zur Bildung Metallpulvern neigen. Die Platinnetzkathoden haben sich bei der Abscheidung r durch Elektrolyse gewöhnlich bestimmten Metalle trefflich bewährt und ver- en hier aus den angegebenen Gründen vor massiven Kathoden den Vorzug. i den späteren Einzelangaben über elektroanalytische Verfahren ist an die Be- ung Winklerscher Drahtnetzelektroden von 50 qcm gedacht, wenn nichts deres gesagt ist.

Eine beliebige Steigerung der Stromdichte ist natürlich auch an Drahtnetz- ktroden nicht tunlich, da doch der Ersatz der an der Kathode niedergeschlagenen tallmengen aus der Lösung heraus immerhin Zeit erfordert. Man wünscht aber eine tunlichst hohe Stromdichte anzuwenden, um eine gelöste Metallmenge einer gegebenen Elektrode in recht kurzer Zeit niederzuschlagen. Die Theorie

[1] O. Brunck, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1871 (1901).
[2] H. Paweck a. a. O.
[3] Cl. Winkler a. a. O.

zeigt auch hierfür den zu betretenden Weg[1]): man hat Elektrolyten und E mit erheblicher Geschwindigkeit während der Elektrolyse gegeneinander wegen, um auch bei höherer Stromdichte stärkeren Verarmungen an de trode vorzubeugen, und die Erfahrung hat gelehrt, daß auf diesem We die letzten Anteile der Metalle in gut haftender Form mit hoher Stromd massiven Kathoden niedergeschlagen sind. Man wendet dann z. B. ro Kathoden an, welche 600 bis 800 Umdrehungen in der Minute mache gelangt auf diese Weise dahin, quantitative Abscheidungen von Metallen i 18 Minuten in bester Form zu erreichen, während sie bei ruhendem lyten je nach der Art der Bestimmung meist 1 bis 4 Stunden beans Dies Verfahren ist ebensogut mit Drahtnetzen[3]) wie mit massiven Ele durchführbar.

Freilich darf man den Wert solcher Schnellverfahren nicht über Gestatten sie auch die einzelne Bestimmung in verhältnismäßig kurzer Zeit zuführen, so kann dabei, da doch auch die Wägungen Zeit beanspruche Arbeitender wohl immer nur eine Bestimmung nach der anderen ausführe ruhendem Elektrolyten aber können sehr bequem eine größere Anzahl mungen in Parallelschaltung gleichzeitig durchgeführt werden, etwa so, d eine Elektrolyse nach der anderen ansetzt und sie dann nach Vollendung der in derselben Reihenfolge beendet. Dann braucht die Gesamtzeit für eine von Bestimmungen nicht größer zu sein als bei Benutzung der Schnellve welche zudem angesichts der bei ihnen benutzten sehr hohen Stromdichte züglich der Trennung der Metalle nicht ganz ohne Bedenken sind.

c) Bestimmung und Trennung einzelner Metalle.

I. Silber.

Wenngleich die elektrolytische Bestimmung des Silbers aus salpete Lösung bei Anwendung der durch die Abscheidung einzelner, lockerer Kris gebotenen Vorsicht nicht schwierig ist[4]), hat doch die Elektrolyse nur stimmung des Silbers in Cyankalilösung Bedeutung, aus welcher das Metall Alkalihalogenide nicht zu fällen ist. Man elektrolysiert die Lösung, in $Ag^{\cdot}$ im Gleichgewicht $AgCy_2' \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2\,Cy'$ vorhanden ist, und welche bi freies Cyankali in 100 ccm enthalten darf, mit einigen Zehntel Ampere besten über Nacht und erhält das Silber als dichten, mattweißen Niedersc Ist in der Lösung auch Kupfer zugegen, so kann man beide vonein trennen, wenn man in der Lösung einen Gehalt von 1,5 bis 2 g an freiem C kali aufrecht erhält und die Spannung am Bade nicht über 2,3 bis 2,4 steigen läßt[5]). Man benutzt hierfür zweckmäßig als Stromquelle einen Akku lator, welcher während der Elektrolyse dauernd zu schwacher Gasentwicklung außen her geladen wird; es ist so möglich, 0,25 g Silber auch aus reich kupferhaltiger Lösung ganz kupferfrei über Nacht niederzuschlagen. Die stimmung des Kupfers in der verbleibenden Lösung s. u.

II. Kupfer.

Voraussetzung für die elektrolytische Bestimmung des Kupfers ist, *Pt*, *Au*, *Ag*, *Hg*, *Bi*, meist auch *As* und *Sb* nicht im Elektrolyten vorhan sind, und daß dieser frei von Chlorionen ist, durch welche der Kupfernieders chlorürhaltig werden kann.

---

[1]) Vgl. S. 201 sowie J. Sand, Zeitschr. Elektroch. 10, 452 (1904).

[2]) F. A. Gooch und H. F. Medway, Amer. Journ. of Sc. 15, 320; F. Exner, Journ. A Chem. Soc. 25, 896 (1903); F. M. Perkin, Chem. News 88, 102 (1903). R. Amberg, Zeit Elektroch. 10, 385, 853 (1904); A. Fischer und R. J. Boddaert, ebenda 10, 945 (1904).

[3]) H. Paweck, Elektroch. Zeitschr. 1904.

[4]) Vgl. F. W. Küster und H. von Steinwehr, Zeitschr. Elektroch. 4, 451 (1898).

[5]) H. Freudenberg a. a. O. S. 110.

bisher meist gebräuchliche Methode ist die Fällung des Kupfers aus ersäurehaltigem Elektrolyten mit konstanter, nicht zu geringer Strom-. Der Zusatz von Salpetersäure hat den Zweck, zu verhindern, daß die Teile des Kupfers sich schwammig abscheiden. Man löst je 1 g des ysierenden Metalls in 1 bis 10 ccm Salpetersäure vom spezifischen Ge-1,3 bis 1,4, verdünnt auf 100 bis 150 ccm und elektrolysiert in der Schale er Stromdichte von 0,01 bis 0,015 Amp/qcm 2 bis 3 Stunden. Alsdann m die lösende Wirkung der Salpetersäure auszuschließen, während des rchganges der Elektrolyt abgehebert und durch reines Wasser ersetzt . Erst jetzt darf der Strom unterbrochen werden und kann das nieder-gene Kupfer abgespült und getrocknet werden. Zu den oben erwähnten tzlichen Bedenken gegen die Anwendung salpetersaurer Lösungen kommt er noch die Unbequemlichkeit des Auswaschens und, wenn man die im lyten verbleibenden positiveren Metalle bestimmen will, das Erfordernis, erfolgter Kupferabscheidung große Lösungsmengen einzudampfen und den nd von der für weitere Metallbestimmungen meist sehr störenden Salpeter-m befreien.

Deshalb erscheint es zweckmäßiger, die elektrolytische Kupferbestimmung in efelsaurer Lösung auszuführen. Man löst das zu analysierende Metall in ersäure, dampft ab, vertreibt die Salpetersäure durch Erhitzen mit einem n Überschuß an konzentrierter Schwefelsäure[1]), löst in Wasser, so daß ccm nicht mehr als 0,3 g *Cu* enthalten, und elektrolysiert 100 ccm nach z von 10 bis 25 ccm $2n$-H_2SO_4 mit Hilfe einer Winklerschen Drahtnetz-rode, indem man einen Bleisammler durch das Bad kurz schließt. Unter n Bedingungen ist das Auftreten schwammigen Kupfers völlig ausgeschlossen, die Fällung von 0,2 bis 0,3 g *Cu* erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur über t oder aber bei etwa 70° in 1 bis $1^1/_4$ Stunden. Nach Schluß der Kupfer-eidung braucht man dann nur die Kathode nach Stromunterbrechung aus ösung herauszuheben und abzuspülen, ohne eine Wiederauflösung von Kupfer chten zu müssen.

Die Spannung des Akkumulators, 2,0 Volt, ist ausreichend zur Kupferab-idung aus schwefelsaurer Lösung, da die Zersetzungsspannung normaler Kupfer-lösung etwa 1,4 Volt beträgt, sie ist aber nicht genügend, um die meist n Kupfer auftretenden positiveren Metalle, wie *Ni*, *Co*, *Fe*, *Cd*, *Zn*, abzuschei-, für deren normale Sulfatlösungen sich Zersetzungsspannungen von mehr als Volt ergaben. Es ist also die elektrolytische Fällung des Kupfers mit einem mulator nicht nur die einfachste und sicherste Bestimmung dieses Metalls, dern sie bedeutet zugleich auch eine sehr genaue Trennung des Kupfers von n positiven Metallen.

Diese Art der Bestimmung des Kupfers ist auch durchführbar bei Gegenwart er Mengen von Salpetersäure, ferner aber auch in ammoniakalischer Lösung. gt man der Lösung von 0,2 bis 0,3 g *Cu* in 100 ccm 2 g Ammonsulfat und ccm Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,91 hinzu, so ist ohne weitere Maß-men nach 4 Stunden das Kupfer mittels eines Bleisammlers gefällt. Der bei den er üblichen, mit größerer Stromstärke arbeitenden Verfahren hier zur Gewinnung r Kupferniederschläge erforderliche Zusatz von Ammonnitrat[2]) ist dann überflüssig.

In ammoniakalischer Lösung gelingt auch leicht die elektrolytische Trennung es Kupfers vom Arsen[3]). Es ist dazu erforderlich, daß *Ni* oder *Co* abwesend

---

[1]) Will man das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur abscheiden und sind nicht auch ch andere elektroanalytisch zu bestimmende Metalle zugegen, so kann das Abrauchen mit hwefelsäure unterbleiben.

[2]) F. Oettel, Chem. Ztg. 18, 879 (1894).

[3]) G. P. Drossbach, Chem. Ztg. 16, 819 (1892); H. Freudenberg a. a. O. S. 117; ercer, Amer. Chem. Journ. 15, 195.

sind, und daß das Arsen in seiner fünfwertigen Form in der Lösung vo[rliegt], welche zunächst durch Oxydation mittels Salpetersäure herzustellen ist, woran[f der] Überschuß an dieser mit etwas Schwefelsäure abgeraucht wird. Man löst mit Wasser, neutralisiert mit Ammoniak und fügt der Lösung weiter die obe[n ge]nannten Bestandteile hinzu. Die Trennung gelingt mit Hülfe eines Akkumu[lators], wenn die Konzentration des Arsens 0,2 g *As* in 100 ccm oder weniger be[trägt]. In der Lösung ist das Kupri-Ion im Gleichgewicht $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + 4$ vorhanden, welches genügend große $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen zuläßt, um quanti[tative] Kupferabscheidung bei 2,0 Volt Spannung zu erlauben, zumal hier die Alkalität der Lösung ein verhältnismäßig niedriges Anodenpotential, also ent[]sprechend hohes Kathodenpotential gestattet. Die Abscheidung von Arsen bei diesem Verfahren deshalb nicht ein, weil es wesentlich als Anion AsO_4''' [vor]handen ist, welches mit so kleinen Mengen Arsenion im Gleichgewicht ist, zu deren Abscheidung, falls die Gesamtkonzentration der AsO_4''' nicht allz[u groß] ist, das bei der benutzten Spannung herrschende Kathodenpotential nicht ausre[icht]. Sind aber arsenigsaure Salze in der Lösung, so fällt, da AsO_3''' sehr viel we[niger] komplex ist als AsO_4''', Arsen mit dem Kupfer aus und färbt dieses sch[warz]. In saurer Lösung gelingt diese Trennung deshalb nicht, weil hier die Arsen[säure] zu arseniger Säure kathodisch reduziert wird, während in alkalischer Lösung [dies]gleiche nicht stattfindet.

Von Silber läßt sich, wie oben angeführt, Kupfer in Cyankalilösung ele[ktro]lytisch trennen. In dieser befindet sich das Kuproion in dem Gleichgew[icht] $CuCy_2' \rightleftarrows Cu^{\cdot} + 2\,Cy'$, welches so kleine $Cu^{\cdot}$-Konzentration zuläßt, daß dieses [bei] einigem Cyankaliüberschuß bei etwa 2,3 Volt Spannung zum Unterschied vom [Ag] noch nicht entladen wird[1]). Es bedarf hierzu eines erheblich höheren Katho[den]potentials, aber auch ein solches vermöchte schließlich, wenn das zurückbleib[ende] Cyankali gegenüber dem Kupferrest in immer größeren Überschuß gelangt, [das] Kupfer nicht quantitativ abzuscheiden, wenn der Strom an der Anode nicht [zu]gleich Cyankali zerstörte. Nur mit dessen Verschwinden schreitet, wie oben [be]merkt, die Kupferabscheidung vorwärts und ist erst vollendet, wenn auch [das] Cyankali zerstört ist. Deshalb erfordert die Bestimmung von z. B. 0,25 g *Cu* [mit] 0,5 Ampere aus cyankalischer Lösung auf einer Drahtnetzelektrode etwa 15 Stun[den].

III. Quecksilber

wird aus seiner mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit 0,005 [bis] 0,01 Amp/qcm in etwa 7 Stunden auf einem Kupfer- oder Messingdrahtnetz lei[cht] quantitativ und gut wägbar niedergeschlagen; es bedarf dabei der Abwesenheit [von] *Ag* oder *Cu* in der Lösung.

IV. Nickel und Kobalt.

Ganz allgemein verbreitet ist die Elektroanalyse bei der Bestimmung d[er] sonst nur sehr umständlich zu ermittelnden Metalle Nickel und Kobalt. Voraus[]setzung ist für ihre quantitative elektrolytische Abscheidung das Fehlen von [ne]gativeren Metallen, wie *Cu*, *As*, *Sb*, sowie von größeren Mengen von *Fe*, *Mn*, im Elektrolyten. Diese Metalle müssen gegebenenfalls durch vorausgehende [e]lytische Arbeit entfernt sein. Auch darf die Lösung kein NO_3' enthalten.

Nickel kann zwar (s. o.) aus anfangs neutraler Lösung, zu etwa 0,1 g [in] 100 ccm, mit etwa 0,5 Ampere an Winklerschen Drahtnetzelektroden über Na[cht] abgeschieden werden. Sehr viel schneller gelingt dies aber, und zwar ebenso [auch] für Kobalt, in ammoniakalischer Lösung, wenn man der neutralen Lösung dieser Metalle auf 100 ccm 25 ccm reines, von empyreumatischen Stoffen fre[ies] Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,91 und (zur Erhöhung der Leitfähigkeit [der] Lösung) 5 g Ammoniumsulfat hinzufügt und an Winklerscher Netzelektrode 1

[1]) Vgl. Fußnote S. 170.

Stunden mit 0,7 bis 1,0 Ampere elektrolysiert. Die Metalle fallen schön glänzend und können ohne Bedenken nach Stromunterbrechung abgespült werden. Sind Metalle zugleich vorhanden, so werden sie zusammen niedergeschlagen, gelöst, das Kobalt als $K_3Co(NO_2)_6$ gefällt, dieses wieder gelöst und aufs elektrolytisch bestimmt[1]).

V. Kadmium

am besten aus einer in bezug auf freie Säure höchstens doppelt-normalen Lösung bei Abwesenheit von NO_3' und von negativen Metallen mit 0,3 bis Ampere in 2 bis 3 Stunden auf einer vorher versilberten oder verkupferten netzelektrode quantitativ gefällt und kann, wie oben schon erwähnt, unter Umständen auch von einem sehr großen Überschuß von Zink sehr genau mt werden. Das Waschen des niedergeschlagenen Kadmiums geschieht wie Zink (s. u.).

VI. Zink.

Voraussetzung für die quantitative Bestimmung ist Abwesenheit aller Metalle, die negativer sind als Zink sowie Abwesenheit von NO_3'. Zink wird auf versilbertem oder verkupfertem Platindrahtnetz oder auf elektrolytisch amalgamiertem Messingdrahtnetz niedergeschlagen. Der Elektrolyt wird entweder nach aufgegangener Abstumpfung durch Zusatz von 3 g Natriumacetat auf 100 ccm rend der Elektrolyse ganz schwach sauer gehalten, oder man benutzt eine alische Lösung, indem man 100 ccm des neutralisierten Elektrolyten mit etwa ccm einer ungefähr doppelt-normalen Natronlauge versetzt. Man elektrolysiert Anwendung Winklerscher Drahtnetzkathoden der oben angegebenen Größe mit bis 0,5 Ampere und scheidet so 0,1 bis 0,2 g Zink in etwa 3 Stunden als hellgraues, dichtes Metall ab. Behufs Entfernung des Elektrolyten vom Zinkderschlag verfährt man hier so, daß nach Beendigung der Metallabscheidung Stromunterbrechung die Elektroden mit dem Stativ, das sie trägt, aus dem ktrolyten herausgehoben und rasch in ein bereitgehaltenes Becherglas in Wasser taucht werden, worauf man den Strom noch kurze Zeit einwirken läßt und ihn erst unterbricht. Jetzt kann das Abspülen und Trocknen des Metalles genommen werden, ohne daß ein Wiederauflösen von Anteilen des niederschlagenen Metalles erfolgt.

Die Notwendigkeit, Kadmium und Zink nicht unmittelbar auf Platin sondern auf Silber oder Kupfer niederzuschlagen, ergibt sich daraus, daß jene Metalle mit Platin sich sehr fest legieren, wenn sie auf ihm galvanisch niedergeschlagen werden. Löst man sie dann von der Elektrode ab, so wird diese oberflächlich stark gelockert und wird schwarz, vielleicht auch hält sie Spuren von Zink oder Kadmium zurück.

VII. Antimon und Zinn.

Eine wertvolle Anwendung findet die Elektroanalyse in der sonst recht umständlichen Bestimmung des Antimons und seiner gleich schwierigen Trennung von Zinn. Das Verfahren[2]) beruht darauf, daß aus einer Lösung des sulfoantimonsauren Natriums Antimon als dichter, leicht wägbarer Niederschlag abgeschieden werden kann, und zwar unter bestimmten Umständen auch frei von dem in der Lösung vorhandenem Zinn, welch letzteres unter anderen Bedingungen, aber auch aus der Schwefelalkalilösung, vom Strome gefällt wird. Hierbei besteht die Schwierigkeit darin, daß Polysulfide, welche an der Anode entstehen, als starke Depolarisatoren die quantitative Abscheidung des Antimons und Zinns an

[1]) H. Nissenson, Zeitschr. Elektrochem. 9, 761 (1903).

[2]) A. Classen und M. A. v. Reiss, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1622 (1881); A. Classen, ebenda 17, 2474 (1884); A. Classen und R. Ludwig, ebenda 18, 1104 (1885); H. Ost und Klapproth, Zeitschr. angew. Chem. 1900, 827; H. Nissenson, Zeitschr. Elektroch. 9, 760 (1903).

der Kathode verhindern, das erstere zumal dann, wenn es in fünfwertiger Gestalt, wie es meistens der Fall ist, in der Lösung vorliegt. Man kann dies vermeiden, wenn man dem Elektrolyten Cyankalium[1]) oder — für die Zinnfällung — Natriumsulfit[3]) hinzufügt. Ersteres bildet mit dem Polysulfidschwefel Rhodankalium: $Na_2S_{1\times x} + x\,KCN \rightarrow Na_2S + x\,KCNS$, welches nicht kathodisch reduziert wird; das Sulfit dagegen gibt mit dem Polysulfid Thiosulfat, welches freilich auch leicht reduziert, aber auch anodisch oxydiert wird, jedenfalls wenig übersichtliche Verhältnisse ergeben muß.

Man löst für die Antimonbestimmung das zu analysierende Metall bzw. das im Gange einer Analyse erhaltene Antimonsulfid mit möglichst wenig Salpetersäure unter Zugabe von 1 bis 2 g Weinsäure, verdünnt etwas, neutralisiert mit Natronlauge, fügt 50 bis 80 ccm gesättigte Lösung von kristallisiertem Schwefelnatrium und die zum Farbloshalten der Lösung gerade erforderliche Cyankalimenge hinzu und elektrolysiert bei Benutzung der Schale die vorher aufgekochte Lösung bei 60 bis 70° mit 0,0017 Amp/qcm $1^1/_2$ bis 2 Stunden. Auf einer Winklerschen Drahtnetzelektrode schlägt man — höchstens 0,3 g — mit 0,7 bis 0,8 Ampere in etwa 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur auch bei Abwesenheit von Cyankali nieder. Ist Zinn zugegen, so sättigt man die zu analysierende Lösung bei 30° mit kristallisiertem Schwefelnatrium, fügt 2 bis 4 g Natriumhydrat und je nach der Dauer der Elektrolyse 5 bis 15 ccm 30prozentige Cyankalilösung hinzu und elektrolysiert bei 30° und einer Klemmenspannung von 1,0 bis 1,1 Volt (in der Schale); nach 7 Stunden ist das Antimon frei von Zinn gefällt[2]).

Liegt Zinn ohne Antimon vor, so ist seine Bestimmung in oxalsaurer Lösung nach CLASSEN zweckmäßig. Man scheidet es dazu zunächst als Zinnsäure ab und bringt diese mit Hilfe von saurem Ammoniumoxalat wieder in Lösung, welche man dann mit $D_K = 0{,}015$ Amp/qcm und mit einer vorher verzinnten Kathode elektrolysiert[3]).

Aus der vom Antimon befreiten Sulfosalzlösung des Zinns kann man dasselbe abscheiden, wenn man zunächst durch vorsichtiges Erwärmen mit Schwefelsäure das Cyankali zerstört, welches eine schwammige Zinnabscheidung bewirken würde, alsdann 30 g Ammoniumsulfat und etwas Natriumsulfit und Schwefelammonium hinzufügt und mit 0,0125 Amp/qcm bei 50 bis 60° 7 bis 8 Stunden elektrolysiert[2]). Diese immerhin noch recht umständliche Methode der Trennung von Antimon und Zinn beruht darauf, daß die Anionen SnS_3'' und SbS_3''' bzw. SbS_4''' verschieden komplex sind, und zwar diejenigen des Antimons weniger als die des Zinns. Ein großer Überschuß von S'' in der Lösung vermindert daher im Gleichgewicht z. B. $SbS_4''' \rightleftarrows Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,S''$ die $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration weniger als in $SnS_3'' \rightleftarrows Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 3\,S''$ die $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration. In gesättigter Schwefelnatriumlösung liegen die zur Abscheidung der letzten Antimon- und der ersten Zinnmengen erforderlichen Potentiale genügend weit auseinander, um eine Trennung zu ermöglichen[2]). Die Zinnabscheidung wäre hier aber zu stark erschwert, um quantitativ zu verlaufen. Soll dies geschehen, so fügt man Ammoniumsalze zum Elektrolyten hinzu, da das gelöste Ammoniumsulfid wegen Hydrolyse sehr viel weniger S'' enthält als das Schwefelnatrium, Anwesenheit von $NH_4^{\cdot}$ in der Lösung also Verminderung der S''-Konzentration und damit Erleichterung der Zinnabscheidung bewirken muß.

VIII. Blei.

Zum Unterschiede von den bisher erwähnten Metallen wird das Blei elektroanalytisch in der Weise bestimmt, daß es als Superoxyd auf der Anode nieder-

---

[1]) A. HOLLARD, Bull. Soc. Chim. [3] 29, 262 (1903); A. FISCHER, Zeitschr. anorg. Ch 42, 263 (1904).

[2]) A. FISCHER a. a. O.

[3]) H. NISSENSON, Zeitschr. Elektroch. 9, 760 (1903).

lagen wird [1]. Obgleich also dieses Verfahren streng genommen nicht in das Gebiet des kathodischen Verhaltens der Metalle gehört, soll es der Vollständigkeit halber doch in diesem Zusammenhange erwähnt werden. Man benutzt zur elektrolytischen Bleibestimmung zweckmäßig eine salpetersaure Lösung, welche etwa 10 g freie Salpetersäure in 100 ccm enthält. Aus dieser scheidet sich an der Kathode kein Blei mehr ab, dagegen schlägt der Strom das Blei quantitativ als Superoxyd auf der Anode nieder. Während kleine Mengen desselben sich schon auf einem Platindraht ganz fest absetzen, benutzt man bei größerem Bleigehalt des Elektrolyten als Anode eine „mattierte“, d. h. auf ihrer Innenseite rauh gemachte, Platinschale, und elektrolysiert mit einer Stromdichte von 0,05 Amp/qcm, welche die Bestimmung bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 2 bis $2^1/_2$ Stunden, bei 50 bis 60° in etwa 1 Stunde zu vollenden gestattet. Das als gleichmäßiger schwarzbrauner Niederschlag abgeschiedene Superoxyd wird unter Strom gewaschen und dann bei 180° bis 190° getrocknet.

Die Entstehung des Bleisuperoxyds ist darauf zurückzuführen, daß der Strom an der Anode vierwertige Blei-Ionen erzeugt, und das in der Lösung so entstandene Plumbinitrat hydrolytisch in Superoxyd und freie Salpetersäure gespalten wird: $Pb(NO_3)_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 4\,HNO_3$. Die angegebene Salpetersäurekonzentration hält nur verschwindende Spuren des Plumbinitrats in Lösung; bei erheblich geringerem Gehalt des Elektrolyten an freier Säure können aber merkliche Mengen von Blei in der Lösung bleiben.

Da aus salpetersaurer Lösung auch Kupfer quantitativ abgeschieden wird, so erlaubt dieses Verfahren der Bleibestimmung auch eine Trennung des Bleis vom Kupfer, welches quantitativ an der Kathode abgeschieden wird, während gleichzeitig das Blei anodisch sich niederschlägt. Sind auch elektropositivere Metalle anwesend, so bleiben diese in Lösung, und die Elektrolyse bewirkt dann in gleicher Zeit eine doppelte Trennung. Wenn man schwach bleihaltige Metalle, z. B. Messing, zur Elektroanalyse in Sulfatlösung überführt, kann der in der Lösung aufgeschwemmte geringe Niederschlag von Bleisulfat ohne weiteres zur Bestimmung des Bleis als Superoxyd dienen. Legt man die Pole eines Akkumulators an die Klemmen des Bades an, so ist alles Blei des Bleisulfats als Superoxyd auf der Anode abgeschieden, wenn das in der Lösung vorhandene Kupfer auf der Kathode niedergeschlagen ist.

2. Galvanostegie und Galvanoplastik. [2]

a) Allgemeines.

Die am längsten ausgeübte technische Anwendung elektrochemischer Arbeitsweisen beruht auf der Tatsache, daß Metalle vom Strome so auf einer leitenden Unterlage niedergeschlagen werden können, daß sie einerseits diese als gleichmäßiger glatter Überzug bedecken, andererseits sich dabei der Oberflächenform auf das vollkommenste anschmiegen. Die Arbeitsweise, welche sich des ersteren Umstandes bedient, um Metalle an ihrer Oberfläche mit anderen Metallen fest zu überziehen, welche günstigere chemische, optische oder mechanische Eigenschaften besitzen als die Unterlage, bezeichnet man als Galvanostegie. Schlägt man dagegen ein Metall auf einer Unterlage locker nieder, um es von

---

[1] In analoger Weise kann auch Mangan elektroanalytisch als Dioxyd bestimmt werden, z. B. C. ENGELS, Zeitschr. Elektroch. 2, 416 (1895) und 3, 306 (1896) und J. KÖSTER, ebenda 10, 553 (1904), doch dürfte diese Arbeitsweise gegenüber der gewichts- oder maßanalytischen Bestimmung des Mangans, z. B. mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd, keine Vorzüge haben.

[2] G. LANGBEIN, Handbuch d. elektrolytischen (galvanischen) Metallniederschläge. 5. Aufl. 1903, Leipzig, bei J. KLINKHARDT. G. LANGBEIN u. A. FRIESSNER, Galvanoplastik und Galvanostegie. 4. Aufl. 1904, Leipzig bei J. J. WEBER. W. PFANNHAUSER sen. u. jun., Elektroplattierung, Galvanoplastik, Metallpolie, 4. Aufl., 1900, Wien bei SPIELHAGEN und SCHURICH; H. STOCKMEIER, Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik, 1899, bei W. KNAPP in Halle.

dieser wieder abzuheben und so ein getreues, negatives Abbild von ihr zu halten, so nennt man das Verfahren ein der Galvanoplastik angehöriges.

Nachdem Brugnatelli schon 1805 die galvanische Vergoldung mittels Cy kalilösung beobachtet hatte, begannen um 1840 Elkington und Wright in E land, Christophle in Paris, Werner Siemens[1]) in Deutschland der galvanisch Versilberung und Vergoldung technische Bedeutung zu verschaffen, die aber eine sehr erhebliche wurde, als die Batterien, mit denen zunächst gearbei wurde, der Dynamomaschine Platz machten. Heute sind galvanische Versilber und Vergoldung unentbehrliche, in größtem Maßstabe betriebene Arbeitswei des metallurgischen Kunstgewerbes; die letztere hat die alte Feuervergoldung völlig verdrängt, daß sie heute kaum jemand in den Kulturländern mehr techn ausübt. Hierzu kam, zue in Amerika technisch a gebildet, in den 70er Jahr die schon 1842 von Bött in Frankfurt erfundene g vanische Vernickelung, w cher sich neuerdings no die galvanische Verzinku als eine im größten Maßsta betriebene Arbeitsweise a geschlossen hat. Neben ma chen großen Fabrikanlage welche alle diese Verfahr gemeinsam betreiben, b stehen sehr viele kleine A stalten, welche nur die ei oder andere galvanische Op ration handwerksmäßig au führen.

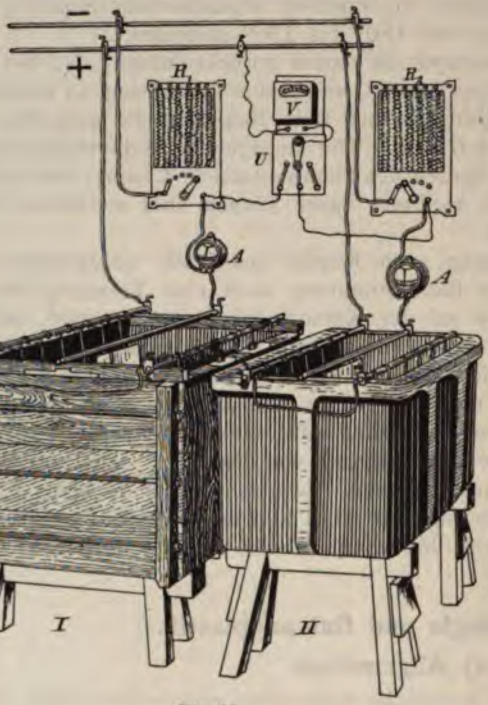


Fig. 66.

Die Galvanoplasti wurde von Jakoby in Peter burg entdeckt, als er sah, da das im Daniell-Element a dem Kupferpol sich niede schlagende Kupfer auf das g treuste allen Unebenheiten d Elektrode sich anschmiegt Im Jahre 1838 legte er d Petersburger Akademie die ersten galvanischen Nachbildungen von Medaillen vo Seine Entdeckung wurde bald vervollkommnet, als 1840 Murray fand, daß ma durch Graphitüberzüge jeden nichtleitenden Gegenstand mit einer leitende galvanisch mit Metall zu bekleidenden Oberfläche versehen kann, und als dan Wachs und Guttapercha diese Materialien wurden, mit denen man die Matrize für die Galvanos meistens fertigte. In dieser Form hat sich die Galvanoplasti zu einem außerordentlich wichtigen Zweige aller Vervielfältigungstechnik und de graphischen Kunstgewerbes entwickelt.

Die allgemeine Arbeitsweise in Galvanostegie und Galvanoplastik besteht dari daß die mit einem Metall zu überziehenden Gegenstände als Kathoden in eine Lösun dieses Metalles und gegenüber von möglichst reinen Anoden aus eben diesem Me talle eingehängt werden. Man arbeitet also mit löslichen Anoden, welche ebenso viel Metall der Lösung zuführen, als der Strom ihr an der Kathode entzieht, so da

[1]) W. Siemens, Lebenserinnerungen S. 25 u. ff.

tisch wenigstens, das Bad unverändert bleibt. Für die Aufnahme des Elek-
ten benutzt man allgemein rechteckige Wannen aus glasiertem Steingut oder
mit Blei ausgeschlagene Holzwannen. Auf ihrem oberen Rande besitzen
ertiefungen, in welche quer über das Bad mehrere parallele starke Kupfer-
en gelegt sind. Diese werden abwechselnd mit dem negativen bzw. positiven
der Stromquelle verbunden und dienen zum Anhängen der galvanisch mit
zu überziehenden Gegenstände bzw. der Anodenbleche. Sind mehrere
vorhanden, so werden sie stets parallel geschaltet (Fig. 66), da anderen-
also bei Hintereinanderschaltung, der Betrieb eines Bades nicht unabhängig
anderen betrieben würde, die Ausschaltung eines Bades auch diejenige an-
Bäder im Gefolge hätte, was oft unerwünscht oder sogar schädlich ist.
Die anzuwendenden Dynamomaschinen dürfen also für keine wesentlich höhere
ung eingerichtet sein, als der Klemmenspannung eines Bades entspricht,
bei Benutzung verschiedenartiger Bäder und der gleichen Stromquelle, der
ten Klemmenspannung, welche eines derselben erfordert, und welche nicht
3,5 Volt, vielfach darunter, liegt.
Im übrigen weisen, den verschiedenen Zwecken entsprechend, die Arbeits-
en in Galvanostegie und Galvanoplastik mancherlei Unterschiede auf.

b) Galvanostegie.[1]

Bei der Galvanostegie wird, wie schon erwähnt, der Zweck verfolgt, einen
allgegenstand mit einem anderen Metall in gleichmäßiger, glatter, fest haften-
Schicht zu überziehen. Hierzu muß einerseits der zu behandelnde Metall-
enstand, andererseits die Natur des Elektrolyten und der Verlauf der Elektrolyse
issen Bedingungen genügen.
Der galvanisch zu umkleidende Metallgegenstand muß zunächst eine möglichst
e, rein metallische Oberfläche besitzen. Von Haus aus ist das niemals der
, sondern von den Operationen her, welche bei seiner Formung angewendet
den, hat jeder Metallgegenstand Rauhigkeiten, oft auch eine Oxydschicht auf
er Oberfläche. Zu deren Entfernung werden mechanische und chemische
el angewendet. Die ersteren bestehen darin, daß man die Gegenstände mit
tbürsten reinigt, oder sie einem Sandstrahlgebläse aussetzt, oder sie, wenn
sich um Bleche handelt, poliert. Bei allen diesen Behandlungen bekommen
gereinigten Metallgegenstände, und sei es schließlich nur durch Berührung
den Händen, fettige Überzüge, welche durch Waschen mit Alkalilauge, Soda-
g oder mit Kalkbrei, unter Umständen auch mit Benzin, auf das sorgfältigste
nt werden müssen, soll später ein gleichmäßiger, festhaftender Metallüberzug
ten werden. Gegenstände aus Kupfer, Bronze oder Messing erhalten ihre
igung auf chemischem Wege, indem sie zunächst entfettet und dann gebeizt
en. Letzteres geschieht durch kurzes Eintauchen in eine sogenannte Vorbrenne
prozentige, 0,5 % Kochsalz enthaltende Salpetersäure, welcher 1 % Ruß zu-
tzt wird, um salpetrige Säure zu erzeugen) und darauf folgendes Eintauchen
sogenannte Gelbbrenne, d. h. eine Mischung von 100 Teilen konzentrierter
efelsäure, 75 Teilen 62prozentiger Salpetersäure und 1 Teil Kochsalz. Man
t nach geschehener kurzer Einwirkung die Säure sehr gründlich ab und hängt
noch feuchten Waren sofort in die Bäder ein.
Hierbei ist Sorge zu tragen, daß die Waren auch alsbald unter Strom
en, da ein irgend längeres stromloses Verweilen in den Bädern häufig die
en durch die Einwirkung des Wassers mit einer ganz dünnen Oxydhaut um-
idet, welche dem Anhaften des später niederzuschlagenden Metalles hinderlich
t. Bei sehr unedlem Metall, wie z. B. Aluminium, tritt diese Erscheinung auch

[1] E. Jordis, Die Elektrolyse wässeriger Metallsalzlösungen, 1901, Halle bei W. Knapp.

bei aller Vorsicht so leicht ein, daß solche Metalle für galvanisches Übe mit anderen Metallen sehr wenig geeignet sind.[1]) In diesen Dingen liegt der Grund, daß man es z. B. bei der Vernickelung durchaus vermeiden während der Erzeugung eines galvanischen Metallniederschlages den Str unterbrechen: die nach der Unterbrechung abgeschiedenen Metallteile haften nur schlecht oder gar nicht auf dem vorher erzeugten Metallüberzuge.

Sind alle hier beschriebenen Vorsichtsmaßregeln auch sorgfältig innegeh so sind damit doch noch nicht alle Bedingungen für die Erzielung guter vanischer Metallniederschläge erschöpft. Das gegenseitige Verhalten der M bedingt noch mancherlei Rücksichtnahme.

Wird eine aus einem positiveren Metall M_1 bestehende Elektrode in Lösung eines negativeren Metalles M_2 getaucht, so schlägt sich dieses, wie oben (S. 118) sahen, auf jenem nieder. Man benutzt diese Tatsache zum genannten Galvanisieren durch Eintauchen, indem man ein unedleres M in die Lösung eines edleren taucht oder mit einem wässerigen Brei eines S des letzteren verreibt, und so einen dünnen Überzug dieses Metalles auf unedleren erzeugt. So einfach diese Vorgänge auf den ersten Blick erschei so verlaufen sie doch oft nicht ohne erhebliche Komplikationen. Denn bei Ausfällung eines Metalles durch ein anderes muß, wie oben (S. 237) ausgeführt, entstehende Metallniederschlag stets auch gewisse Mengen des fällenden Met enthalten, um auch mit den von diesem in die Lösung gehenden Ionen Gleichgewicht zu bleiben. Oft genügen äußerst kleine in M_2 vorhandene Sp von M_1, um in der Gleichung

$$\frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{P_2}{p_2}$$

dem Werte von P_1 zu entsprechen; dann verläuft die Erscheinung in der dachten einfachen Weise.

Es ist nun eine wichtige Eigenschaft der Metalle, daß sie nicht nur Schmelzfluß, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur sich miteinander legieren können. Gold und Blei z. B. vereinigen sich unter gegenseitiger Durchdringung ebenso wie Eisen und Nickel schon bei Berührung unter gelindem Druck das innigste miteinander, und bei dauerndem Druck kann nach ROBERTS-AUSTEN Gold durch ein dickes Bleistück allmählich hindurchdiffundieren[2]); ein dünn Kupfer überzogenes Zinkstück wird nach einiger Zeit wieder weiß, indem Kupfer in das Innere des Zinks dringt; ein zunächst verkupfertes und dann mit grauem Zink überzogenes Platindrahtnetz nimmt bei 180° in kurzer Zeit Farbe des Messings an.

Nun bilden aber (vgl. S. 209) viele Metalle untereinander Verbindunge in denen das positivere Metall eine sehr viel geringere Lösungsspannung bes als im reinen Zustande. Solche Verbindungen können, wie oben schon erwäh (S. 196 u. ff.), auch bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle an Kathode entstehen, und treten auch, wie F. MYLIUS und O. FROMM[3]) gezei haben, bei der Fällung eines Metalls durch ein anderes aus wässeriger Lösu auf, unter Umständen sogar in reiner, krystalliner Form. Bilden aber zw Metalle solche Verbindungen, so wird obiger Gleichung nicht durch Spuren v M_1 genügt, sondern es können sehr erhebliche Mengen des fällenden Meta im niedergeschlagenen Metall in Gestalt solcher Metallverbindungen vorhand sein, bis ihr Lösungsdruck den Wert von P_1 in obiger Gleichung erreicht

[1]) Vorschläge, diesem Übelstand abzuhelfen, D. R. P. 65839, 72773. Vgl. ferner CHR. GÖTT Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1824 (1894); CH. BURGESS u. C. HAMBUECHEN, Electroch. Ind. 2, 85 (19

[2]) Proc. Roy. Soc. 1896, 283.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 633 (1894).

s tritt namentlich dann stark ein, wenn das niedergeschlagene Metall in feiner rteilung abgeschieden wird. Tatsächlich überzieht sehr oft, wenn Verbindungen r Metalle untereinander entstehen, der aus den Lösungen einfacher Salze tstehende Metallniederschlag das fällende Metall nicht gleichförmig, wie es e Auftreten von Verbindungen, z. B. beim Eintauchen von Eisen in Kupfer-triol, geschieht, sondern erscheint als lockeres Pulver.

In Fällen, in denen dies eintritt, wie z. B. beim Eintauchen von Zink, Kad-mium, Zinn in die Lösungen einfacher Salze von Kupfer oder Silber, können tere auch nicht galvanisch auf ersteren festhaftend niedergeschlagen werden. s besteht nun die Tatsache, daß man auch in solchen Fällen zum Ziel kommen n, wenn man statt der einfachen Salze von M_1 und M_2 Komplexsalze von en benutzt. So überzieht sich Zink in Lösungen von Kaliumkuprocyanid oder n Kaliumkupfertartrat von selbst mit glattem, rotem Kupfer und kann daher er auch gut galvanisch verkupfert werden.

Die Möglichkeit der Entstehung von Legierungen bei gewöhnlicher Tem-ratur bringt es nun andererseits mit sich, daß ein auf einem Metall galvanisch geschiedenes zweites Metall sich schon bei der Abscheidung mit jenem legieren n. Das Eintreten solcher Legierung ist nun offenbar die Vorbedingung für s Festhaften galvanischer Niederschläge auf ihrer Unterlage [2]). Sie tritt keines-wegs immer ein, z. B. haftet ein Nickelniederschlag schlecht auf Zink, Zinn er Blei. Ein Metall aber, welches ein sehr ausgeprägtes Bestreben hat, sich it anderen Metallen zu legieren, ist das Kupfer; es wird daher die genannte Schwierigkeit dadurch beseitigt, daß man das mit Nickel zu überziehende Metall-stück zunächst galvanisch verkupfert oder vermessingt, natürlich dem oben Ge-sagten gemäß aus geeigneten Komplexsalzlösungen. Dieser Niederschlag haftet an fest und hält dann auch das nachher auf ihm niedergeschlagene Nickel in inniger Verbindung mit der Grundlage. Auch in anderen Fällen, z. B. bei der Versilberung oder Vergoldung, macht man stets von dieser günstigen Eigenschaft des Kupfers Gebrauch.

Da die galvanischen Metallniederschläge glatt und dicht sein sollen, so darf man als Elektrolyten nur bei wenigen Metallen die Lösungen einfacher Salze benutzen, da diese zumeist einen zu grob kristallinen Beschlag geben, und muß zu Komplexsalzlösungen greifen. Als solche werden fast ausschließlich die Doppel-cyanide technisch benutzt.

Um rasch zu arbeiten, wendet man tunlichst nicht zu niedrige Stromdichten an; diese sind aber mit Rücksicht auf die Schönheit des Metallniederschlages nicht beliebig zu steigern, sondern an bestimmte, durch Erfahrung festgestellte Grenzen gebunden. Da oft die Waren eine sehr unregelmäßige Gestalt haben, ist es nicht möglich, die an der Kathode herrschende Stromdichte zu bestimmen; man bezieht diese daher auf den Badquerschnitt oder auch auf die wirksame Fläche neuer Anoden. Die galvanisch zu überziehenden Gegenstände bringt man unter guter Ausnutzung des Badquerschnittes möglichst symmetrisch zwischen

[1]) Unter Umständen kann die Legierungsbildung zu Erscheinungen führen, welche den aus der Spannungsreihe zu ziehenden Folgerungen scheinbar zuwiderlaufen. So wird z. B. nicht nur Gold aus verdünnt salzsaurer Lösung durch Kadmium in Gestalt von $AuCd_3$ gefällt, sondern Gold überzieht sich auch in Kadmiumsulfatlösung mit Kadmium, da sich alsbald $AuCd_3$ bildet und hierin das Kadmium einen sehr kleinen Lösungsdruck besitzt. Man befördert den Vor-gang dadurch, daß man das Goldblech mit Kadmiumdraht umwickelt, welcher das in Lösung gehende Gold alsbald wieder auf sich niederschlägt. und daß man die Lösung 100° warm hält, damit die Diffusion des Cd bzw. $AuCd_3$ von der Oberfläche in das Innere des Goldes tunlichst be-schleunigt wird. Ganz ähnlich verhalten sich Kupfer und Kadmium (F. M. Raoult, Compt. rend. 76, 156 [1873]). Auch Zink fällt aus cyankalischer Lösung nicht nur Kupfer aus, sondern auch dieses überzieht sich in cyankalischer Zinklösung mit Zink, ja sogar in 100° warmer starker Zinksulfatlösung geschieht dies auf einem mit Zinkdraht umwickelten Kupferblech.

[2]) Vgl. F. Haber, Grundriß der technischen Elektrochemie (R. Oldenburg, München und Leipzig 1898) S. 280. F. Kahlenberg, Electroch. Ind. 1, 201 (1903).

zwei Anoden, mit ihren breitesten Seiten diesen zugewandt. Als Anoden dienen dicke, sehr reine Metallbleche von solcher Struktur, daß sie sich recht gleichförmig auflösen; um größere Hohlgefäße auch innen mit Metall zu überziehen, taucht man in sie eine stabförmige, bewegliche Hilfsanode ein.

Die Dicke des Metallniederschlages, welcher an hervorragenden Teilen des zu überziehenden Gegenstandes stärker, an tiefliegenden schwächer ausfällt, wechselt je nach dem Gebrauche des betreffenden Gegenstandes in weiten Grenzen, von wenigen tausendstel Millimetern starker Vernickelung billiger Spielzeuge bis zu 0,2 mm starker Versilberung von Eßbestecken, und demnach wechselt auch die Zeit, während welcher die Gegenstände im Bade verweilen. Das Gewicht niedergeschlagenen Edelmetalles findet man aus der nach Stromstärke und Elektrolysendauer sich ergebenden aufgewandten Strommenge. Ganz genau abgrenzen kann man es mit Hilfe der sogenannten metallometrischen Wage, wie sie namentlich durch Roseleur eingeführt ist. An Stelle der einen Schale sind an ihrem Wagebalken die Kathoden aufgehängt, auf der anderen Schale befindet sich das Gewicht, bis zu welchem man die Kathode zunehmen lassen will. Ist dies erreicht, so sinkt die Kathode herab und unterbricht zugleich den elektrolysierenden Strom.

Die fertig behandelten Waren werden nun aus dem Bade entfernt, gut abgespült, in heißes Wasser eingetaucht und dann mit warmen trockenen Sägespänen abgerieben, welche ihnen alle Feuchtigkeit entziehen.

Die galvanischen Niederschläge haben nun oft noch nicht das Aussehen, welches man wünscht: sie erscheinen, wie z. B. die Versilberung oder manche Vernickelung, matt statt glänzend und bedürfen daher schließlich noch der Politur.

Besondere Erwähnung verdient noch die Arbeitsweise, welche man zur Galvanisierung kleiner Massenartikel, z. B. von Nägeln, Schrauben und ähnlichem, anwendet. Sie werden zunächst zur Vorbereitung in einer rotierenden Trommel mit Sand gescheuert und dann ebenfalls in einer rotierenden Trommel galvanisiert. Diese hat eine durchlochte Außenwand aus nicht leitendem Material, welche an ihrer Innenseite eine Anzahl der Achse der Trommel parallel angebrachter und untereinander leitend verbundener und mittels eines Schleifkontaktes in Verbindung mit der Stromquelle stehender Kupferleisten trägt; zwischen diesen befindet sich die Ware. Die Anode umgibt die Achse.

Betreffs der Eigenschaften der galvanischen Niederschläge darf man nicht vergessen, daß es sich bei ihrer Entstehung um Aneinanderlagerung von Kriställchen handelt. Sind diese hierbei auch stets von großer Feinheit, so kann es doch niemals ausbleiben, daß der Metallniederschlag eine gewisse Porosität besitzt, die man durch Verstärkung des Niederschlages wohl vermindern, kaum aber ganz aufheben kann. Gelangt nun ein galvanisch mit fremdem Metall überzogenes Metallstück in Berührung mit irgend einer wässerigen Flüssigkeit, so dringt diese in die Poren ein, es bildet sich zwischen Beschlag und Grundlage ein galvanisches Element, in welchem das positivere Metall allmählich sich auflöst oder oxydiert. Insofern sich dieser Angriff zunächst nur an wenigen kleinen Stellen (bei dickeren galvanischen Überzügen wohl nur an Stellen, wo diese mechanisch verletzt wurden) betätigt, während die Hauptfläche des galvanisierten Metalles der zerstörenden Lösung noch ferngehalten wird, wirkt ein galvanischer Überzug eines edleren Metalles schützend auf ein unedleres. Allmählich freilich wird durch den erfolgten Angriff die Porosität da, wo sie Flüssigkeit bis auf das Grundmetall durchließ, immer stärker, und schließlich kann der galvanische Überzug nach weitgehender Bloßlegung des Grundmetalles das Gegenteil einer schützenden Wirkung ausüben; nur wenn der galvanische Überzug positiver ist als das überzogene Metall, z. B. bei verzinktem Eisen, wird auch dann dessen Oxydation verhindert, dafür aber oxydiert sich das überziehende Metall verhältnismäßig lebhaft. Von der Dicke und Gleichmäßigkeit eines galvanisch niedergeschlagenen negativeren Metalles wie von der Stärke des chemischen Angriffes

von Anfang an vorhandenen Poren wird es abhängen, wie lange der gal- ; Überzug seinen chemischen Schutz betätigt. Da die Lebensdauer der ch überzogenen Gegenstände immer eine beschränkte ist, kann der ihnen Schutz gegen die schwachen chemischen Einflüsse der Atmosphäre ein rksamer sein. Dagegen vermeidet man zweckmäßig überhaupt, durch gal- e Niederschläge Metalle vor stärkeren chemischen Angriffen zu schützen. sich gezeigt, daß man heiße konzentrierte Schwefelsäure, welche Gold : angreift als Platin, doch nicht in galvanisch vergoldeten Konzentrations- ı eindampfen darf; eine solche Vergoldung steigert nur den Angriff der elsäure, während ein aufgewalzter und daher völlig dichter Goldüberzug ;icher Stärke den gewünschten Schutz gibt.

I. Vernickelung.[1]

a das Nickel ein sehr hartes und politurfähiges Metall von silberähnlicher ist und den atmosphärischen Einflüssen gut widersteht, andererseits sehr als glatter galvanischer Überzug erhalten wird, so benutzt man die galva- Vernickelung sehr viel, um Eisen- oder Zinkwaren dauernd eine schön ıde, Zinn- (Weißblech-), Blei- oder Britanniawaren eine blanke und harte iche zu erteilen, nachdem man zumeist (außer bei Eisen und Stahl) eine ;ehende Verkupferung oder Vermessingung vorgenommen hat. Das Nickel :t sich aus seiner durch etwas Zitronensäure oder Borsäure ganz schwach gehaltenen Sulfatlösung bei einer Stromdichte von zweckmäßig 0,003 bis Amp/qcm als schön heller Beschlag ab. Ein sehr geeignetes Nickelbad t man, wenn man einerseits 50 g kristallisiertes Nickelsulfat zu 0,5 Liter ıd andererseits 20 g Zitronensäure in Wasser löst, mit Natronlauge so weit isiert, daß blaues Lackmuspapier noch eben rot wird, auf 0,5 Liter ver- und zur ersten Lösung hinzufügt. Das Bad beansprucht etwa 3 Volt ıng. Ist die Lösung zu schwach sauer (daß sie Lackmuspapier nicht deut- ıtet), so wird der Nickelniederschlag unansehnlich dunkel, ist sie zu stark (daß sie Kongopapier blau färbt), so erhält er in sehr erhöhtem Maße die ıg aufzureißen und sich von der Unterlage abzurollen. Diese Neigung zum tern besitzt freilich das aus kalter Sulfatlösung niedergeschlagene Nickel betätigt sie unter normalen Verhältnissen aber erst, wenn seine Dicke ım überschritten hat. Man kann daher stärkere Vernickelungen nach dem beschriebenen Verfahren nicht erreichen, gelangt aber hierzu, wenn man 70 bis 90° heiße neutrale oder schwach saure Nickelsulfatlösungen be- . Wendet man diese außerdem erheblich konzentrierter an als das erst ıte Nickelbad, so daß sie 150 bis 350 g Nickelsulfat im Liter und daneben näßig noch Natriumsulfat enthalten, so kann man auch mit sehr viel er Stromdichte als dort, nämlich mit 0,02 bis 0,08 Amp/qcm zumal bei ;r Bewegung des Elektrolyten, z. B. 1 mm starke, schön glatte Nickelnieder- ; in verhältnismäßig kurzer Zeit erhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur man etwa ähnlich stark vernickeln, durch Benutzung einer Lösung von hwefelsaurem Nickel[3]). Das Bad bereitet man, indem man 50 g konzen- Schwefelsäure und 25 g Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbade er- vobei das Gleichgewicht

$$H_2SO_4 + C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5SO_4H + H_2O$$

;rstellt. Die erkaltete Flüssigkeit wird dann unter möglichstem Vermeiden

---

Über Einrichtung größerer Vernickelungsanlagen s. W. PFANNHAUSER, Metallurgie 1. 316

F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 4. 160 (1897).
G. LANGBEIN, D. R. P. 134736 (1901).

einer Erwärmung mit Wasser verdünnt; drei Viertel von ihr werden mit Ni hydrat oder -karbonat und ein Viertel mit Magnesia neutralisiert bis ein Tr auf Kongopapier noch eben einen blauen Ring gibt, und dann das G zu 1 Liter aufgefüllt. Das Bad arbeitet gut bei Stromdichten von 0,002 0,003 Amp/qcm, allerdings mit verhältnismäßig niederer Stromausbeute. Grund dieser Erscheinungen, wie überhaupt der des Abblätterns des Nickels noch nicht sicher erkannt[1]).

Da bei der Vernickelung an der Kathode stets eine geringe Wasser entwicklung stattfindet, so daß die Stromausbeute an Nickel nicht unerhe unter der theoretischen liegt, so würde der Elektrolyt allmählich seine Reaktion verlieren. Er muß daher durch geeignete Vorkehrungen bei rich Säuerung erhalten werden. Am einfachsten hilft hierzu das Verhalten Nickelanoden. Diese gehen nämlich meist so langsam in Lösung, daß ihnen das Potential bis zu einem für geringe Sauerstoffentwicklung, also Bildung freier Säure geeigneten Werte ansteigt[2]). Dieses, die verhältnis hohe Badspannung bei der Vernickelung veranlassende Verhalten der Anode verschieden je nach ihrer mechanischen Beschaffenheit (vgl. S. 207), insofern walzte Anoden sich viel langsamer lösen als gegossene, nicht zu schnell gekühlte Anoden. Indem man nun eine gewisse Anzahl von Anoden anwe und zwar teils gewalzte, teils gegossene, kann man deren Mengenverhältni treffen, daß die sich lösende Nickelmenge genau der niedergeschlagenen gl ist, also auch die $H^{\cdot}$-Konzentration des Bades konstant bleibt. Natürlich k man die letztere auch unmittelbar durch vorsichtigen Säurezusatz erforderlic falls regeln. Die Lösungsgeschwindigkeit des Nickels wird natürlich auch der Natur der Anionen abhängen, und es werden daher je nach dem benut Elektrolyten verschiedene Maßnahmen für die Konstanthaltung der Säuerung Bades erforderlich sein.

II. Verkupferung und Vermessingung.

Diese Operationen werden nur selten ihrer selbst wegen vorgenom sondern sind aus den oben erwähnten Gründen meistens nur Zwischenoperatio bei den anderen galvanischen Operationen. Stets werden dabei Cyankalib angewandt. Da man zu ihrer Herstellung von Salzen des zweiwertigen Kup ausgeht, diese aber mit Cyankali Kuprocyanid unter Entbindung von Cya geben, so setzt man, um das Entweichen des Cyans zu verhindern, dem zur U wandlung dienenden Cyankali schwefligsaures Natron und Soda zu; das erst soll seinerseits schon Kupri- zu Kuprosalz reduzieren:

$$2\,Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2\,Na_2SO_3 \rightleftarrows 2\,CuSO_3 + 4\,Na(C_2H_3O_2) \quad ;$$

$$2\,CuSO_3 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow Cu_2SO_3 + Na_2SO_4 + H_2SO_3 \quad ;$$

die Soda dagegen soll die hierbei frei werdende Säure neutralisieren.

Ein zur Verkupferung geeignetes Bad gewinnt man z. B., wenn man eine seits 20 g Kupferacetat, andererseits 20 g Cyankali, 25 g kristallisiertes Natrium sulfit und 17 g kristallisierte Soda in je 500 ccm Wasser löst und die erste Lösu zur zweiten setzt. Man arbeitet bei einer Stromdichte von 0,003 Amp/qcm u 3 Volt Badspannung. Dient das Verkupfern als Vorbereitung für die Vernickelun so genügt es, dasselbe nur 20 bis 30 Minuten lang durchzuführen.

Heller als auf verkupferter fallen Nickelniederschläge auf vermessingter Grun lage aus, und man stellt daher sehr oft eine solche her. Die Möglichkeit d Vermessingung beruht darauf, daß die Potentiale von Zink und Kupfer

[1]) Vgl. W. Mc. A. Johnson, Electroch. Ind. 1, 212 u. 323 (1903); D. H. Browne, ebe 1, 348 (1903).

[2]) Vgl. auch O. W. Brown, Electroch. Ind. 1, 487 (1903). S. a. Zeitschr. Elektro 10, 34 (1904); ferner Ch. Burgess und C. Hambüchen, Elektroch. Ind. 1, 347 (1903).

ıkalilösung einander verhältnismäßig nahe liegen (s. S. 167), wenn in der ıng ein Überschuß an freiem Cyankali neben den Salzen $KCuCy_2$ bzw. nCy_4 vorhanden ist, und daß bei kathodischer Polarisierung das zur Kupfer:heidung aus solchen Lösungen erforderliche Kathodenpotential mit der Stromıte schneller ansteigt als dasjenige der Zinkabscheidung (vgl. S. 173). Das tere liegt freilich immer noch nicht unerheblich höher als das bei gleicher ›mdichte und gleichem Cyankaliüberschuß zur Abscheidung reinen Kupfers erderliche Potential, aber diesem doch nahe genug, daß das Kupfer durch seine ße Neigung, sich mit Zink zu legieren, depolarisierend auf die Zinkabscheiung wirken vermag, so daß aus einer gleichzeitig Kupfer und Zink enthaltenden ankalilösung beide Metalle gemeinsam etwa bei den zur Kupferabscheidung forderlichen Potentialen niedergeschlagen werden [1]).

Bei zu kleiner Stromdichte (0,001 Amp/qcm) ist die Entfernung der beiden achten Kathodenpotentiale noch so groß, daß nur kleine Mengen Zink in das hodisch niedergeschlagene Kupfer übergehen; bei 0,003 Amp/qcm aber entht ein messinggelber Beschlag, welcher etwa 80 % *Cu* enthält, wenn in der ung Kupfer und Zink zu gleichen Atomzahlen vorhanden sind. Steigerung der mdichte ändert an der Zusammensetzung des Messings wenig, dagegen nimmt r Niederschlag dann eine grünliche bis leuchtend moosgrüne Farbe an. Die mausbeute aber, mit welcher der Niederschlag entsteht, nimmt mit steigender mdichte ab, indem immer reichlichere Wasserstoffentwicklung an der Kathode olgt, weil die zur Kupfer- oder Zinkabscheidung aus cyankalischer Lösung bei as höherer Stromdichte erforderliche Arbeit eine so große wird, daß die zur sserstoffentwicklung aus Cyankalilösung auch bei höherer Stromdichte notdige Arbeit den geringeren Betrag erhält. Im gleichen Sinne wirkt ein Cyaniüberschuß vermindernd auf die Stromausbeute, während bei zu kleinem Cyanligehalt der Lösung das zur Kupferabscheidung erforderliche Kathodenpotential och zu tief liegt, und daher die Kupferabscheidung an der Kathode zu stark berwiegt; auch überzieht sich bei zu kleinem Cyankaligehalt des Elektrolyten die ode leicht mit weißen Beschlägen der freien Cyanide. Die galvanische Versingung erfordert also zu ihrer Durchführung die Innehaltung verhältnismäßig g umschriebener Bedingungen. Ein gut bewährtes Messingbad erhält man, an man 12,5 g kristallisiertes Kupferacetat und 16,2 g Zinkacetat in 500 ccm asser löst und diese Lösung in eine solche von 35 g Cyankali, 25 g Na_2SO_3, H_2O und 10 g Na_2CO_3 in 500 ccm einträgt. Dieses Bad enthält in 1 Liter 063 Grammatom Kupfer, 0,068 Grammatom Zink und 0,14 Mol KCN über e Salze $KCuCy_2$ und K_2ZnCy_4 hinaus. Die günstigste Stromdichte beträgt hierr 0,003 bis 0,005 Amp/qcm. Da der erhaltene messinggelbe Metallbeschlag elativ mehr Kupfer und weniger Zink enthält als die Lösung, so ist eine zeitweise Korrektur der Lösung erforderlich bzw. die richtige Wahl der Anodenammensetzung zu treffen, da die Anode hier sich als Ganzes auflöst.

III. Versilberung.

Die große Leichtigkeit, mit welcher die galvanische Versilberung ausführbar t, hat sie zum ältesten und einem der verbreitetsten Zweige der Galvanostegie macht. Ein gutes Silberbad wird erhalten, indem man 25 g gefälltes, reines yansilber mit Hilfe einer Lösung von 25 g Cyankali in 300 bis 500 ccm Wasser elöst und diese zu 1 Liter verdünnt. Man arbeitet mit Anoden aus Feinsilberech und einer Stromdichte von 0,001 bis 0,0045 Amp/qcm und etwa 1 Volt dspannung. Man versilbert stets nur Kupfer bzw. seine Legierungen oder zuvor rkupferte Waren, welche man noch, des besseren Haftens des Silberniederhlags wegen, durch kurzes Eintauchen in eine Lösung von 20 bis 25 g Kalium-

[1]) Nach Versuchen von F. SPITZER (Dresdener Laborat.).

quecksilbercyanid und 25 g Cyankali in 1 Liter Wasser „ve
Kathode scheidet sich das Silber als milchweißer Niederschlag
der Politur bedarf. Soll eine stärkere Versilberung erzielt we
der Gleichmäßigkeit des Niederschlags wegen gut, den Elektro
bewegen, am besten, indem die Kathodenaufhängungen durc
Exzentervorrichtung an der einen Seite des Bades von Zeit zu
gesenkt werden. Im Laufe längeren Gebrauchs ändert das Silbe
auch andere Cyanidbäder) seine Zusammensetzung, indem dauer
der Kathodenmaterialien von ihm gelöst werden, ferner die Lös
teils sich von selbst, teils durch die Kohlensäure der Luft, te
Nebenwirkungen des Stromes zersetzt, wobei hauptsächlich Kaliu
Oxalat, Acetat und Ammoniak entstehen[1]). Diese Nebenvor
Umstand, daß Luftsauerstoff stets die Wiederauflösung kleiner A
dischen Silbers in Cyankalilösung veranlaßt[2]), wirken dahin, daß
bei der Versilberung unterhalb der theoretischen, bei etwa
liegt[3]). Immerhin können die Silberbäder stets viele Monate
Jahre, im Betriebe bleiben. Schließlich aber ist ihre Zusamme
verändert, daß es sich empfiehlt, sie durch neue Lösungen z
den verbrauchten gewinnt man dann das in ihnen noch vorha
besten durch Fällen mit Zinkstaub, zurück.

IV. *Vergoldung.*

Bei der Vergoldung bedient man sich wiederum der Lösung
Salzes mit Cyankali, von $KAuCy_2$. Man stellt sie sich frei vo
dem man die Lösung der kristallisierten Goldchlorwasserstoffsäu
Ammoniak fällt und das dabei erhaltene Knallgold gut aus
Cyankali auflöst und die Lösung bis zum Verschwinden des
kocht. Es wird aber auch empfohlen, unmittelbar Goldchlorwa
Cyankalilösung zu versetzen und durch halbstündiges Kochen d
Blausäure zu verjagen. Man unterscheidet, je nachdem man
Temperatur oder bei 70 bis 75° arbeitet, Kalt- und Heißvergold
ist in der Apparatur einfacher, wird daher stets bei größeren
genommen, erfordert aber für schöne Vergoldung stärkere G
für kleinere Gegenstände stets bevorzugte Heißvergoldung. Im er
man für 1 Liter des Bades 3,5 g Feingold, welches man in K
und 10 bis 15 g Cyankali; im letzteren 1 g Gold und 5 g Cya
dichte beträgt 0,0015 bzw. 0,0010 Amp/qcm, die Badspa
Feingoldanoden[4]) 1,3 bis 1,2 bzw. 1,0 Volt. Die Heißverg
genommen in Wannen aus emailliertem Eisenblech, auch wo
Porzellantöpfen, welche durch ein Wasserbad geheizt werden.
stets nur kupferne oder vorher verkupferte Waren; bei ri
muß sich das Gold auf ihnen ohne Wasserstoffentwicklung al
fest abscheiden, welcher beim Polieren die sattgelbe Farb
annimmt. Ist infolge zu geringen Goldgehaltes oder zu h
Wasserstoffentwicklung an der Kathode aufgetreten, so fällt

---

[1]) E. Jordis und W. Stramer, Zeitschr. Elektroch. 9, 572 (1903).

[2]) P. Farup, Zeitschr. Elektroch. 8, 569 (1902).

[3]) G. Langbein, Zeitschr. Elektroch. 9, 979 (1903). Die entgegenst
W. Pfannhauser (Zeitschr. Elektroch. 10, 68 (1904), daß die theoretisch
reicht wird, ist nicht einwandfrei, da diese von ihm mit Hilfe des Kupfer
wurde ohne Berücksichtigung der hier nicht außer Betracht zu lassenden Fehl

[4]) Bei der nur gelegentlich vorkommenden Vergoldung großer Stüc
nimmt man, um nicht teure große Goldanoden vorrätig halten zu müssen,
als welche Platten aus Acheson-Graphit wohl am zweckmäßigsten wären.

an der Kathode aus; bei zu hohem Cyankaligehalt des Bades wird ergoldung zu hell. Ein geringer Silbergehalt des Bades gibt der Verıg einen grünlichen, ein Kupfergehalt einen rötlichen Ton. Auch hier t sich das Bad ähnlich, wie es beim Silber der Fall ist, doch kommt hinzu, ie Auflösung der Anoden nicht mit der theoretischen Stromausbeute erfolgt, Zeit zu Zeit also der Goldgehalt zu ergänzen ist[1]).

V. Verzinkung.

Das Zink ist zwar ein sehr unedles Metall, allein gerade dadurch besitzt ie oben schon erwähnt, die Fähigkeit, Eisen vor dem Rosten zu schützen. wenn Zink und Eisen sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit berühren, so ı dem hierbei entstehenden galvanischen Element das Zink die Lösungsrode, welche sich oxydiert, während am Eisen der Wasserstoff auftritt und rch dieses vor der Oxydation schützt. Deshalb hat man schon seit lange ıe Gegenstände verzinkt, indem man sie durch geschmolzenes Zink zog. i verschmieren freilich leicht feinere Profile der Gegenstände, andererseits sich stets Eisen im Zink und kristallisiert mit reichlichen Mengen Kristallals Hartzink aus, dessen billige Wiederaufarbeitung auf reines Zink nicht t ist. Unter solchen Umständen hat seit etwa 1890 die galvanische Verng von eisernen Gegenständen immer mehr an Umfang gewonnen und sich ı Anwendung auch auf große Konstruktionsteile verschafft.

Als Zinkbad benutzt man eine ganz schwach saure Zinksulfatlösung, z. B. solche, welche 200 g eines von Fremdmetallen, zumal von Eisen, freien ritriols, 40 g Glaubersalz, 10 g Zinkchlorid und 0,5 g Borsäure im Liter entaus ihr kann man bei Stromdichten von 0,005 bis 0,02 Amp/qcm bei is 50° sehr schön hellgraue, dichte Zinkniederschläge bis zu 0,05 mm Dicke t erhalten. Da die Zinkanoden sich ganz glatt auflösen, an der Kathode stets eine kleine Wasserstoffentwicklung stattfindet, so verliert das Bad ählich seine saure Reaktion und wird basisch. Dadurch entsteht die Gedaß der Zinkniederschlag nicht mehr dicht sondern schwammig wird (vgl. 90 u. 291). Man hat daher durch zeitweisen Zusatz kleiner Mengen von refelsäure dafür zu sorgen, daß der Elektrolyt immer sauer genug ist, um gopapier schwach blau zu färben. Ferner tut man zur Verhütung der rammbildung gut, den Elektrolyten in dauernder, mäßiger Bewegung zu halten. Lösung hat einen ziemlich beträchtlichen Widerstand; der Strom sucht daher hr den kürzesten Weg auf und strebt, das Zink besonders an den hervornden Teilen der Kathode niederzuschlagen. Um dies zu verhindern, verıert man bei stark profilierten Gegenständen den Elektrolytwiderstand durch rmen des Bades auf 40 bis 45° uud gestaltet die Anoden so, daß ihre rfläche der Gestalt der Kathoden tunlichst folgt.

Zur Verzinkung von blankem Eisendraht wird dieser, nachdem er durch onlauge, dann durch mehrere mit Kalkbrei gespeiste Filzwalzen und unter einer se fortgelaufen ist, als Kathode zwischen zwei horizontalen Zinkanoden hin h das Bad und dann durch heißes Wasser gezogen, um alsbald auf einer nmel aufgewunden zu werden.

Bezüglich anderer selten gebrauchter galvanostegischer Arbeitsweisen, wie platinierung, Verzinnung u. a., sei auf die angeführte Spezialliteratur iesen.

---

[1]) Eine ganz andere Art der Verwendung des elektrischen Stromes zum Zwecke der Verng beruht darauf, daß Goldelektroden im hohen Vakuum unter Wirkung starker Spann zerstäuben. Bringt man zwischen sie irgend welche nicht leitenden Gegenstände in das m. deren Oberfläche hier auch nicht leitend zu sein braucht, so schlägt sich der Goldals glänzender, sehr gleichmäßiger und gut haftender Überzug auf ihnen nieder.

c) Galvanoplastik.

In der Galvanoplastik bezweckt man, wie oben schon kurz angedeutet wurde, durch ein galvanisch niedergeschlagenes Metall einen genauen und haltbaren Abdruck von Form und Oberfläche der angewandten Kathode herzustellen. Als Kathoden benutzt man Abgüsse der galvanisch wiederzugebenden Oberflächen, macht diese durch Graphitüberzüge oberflächlich leitend und scheidet auf ihnen so lange Metall ab, bis der Metallniederschlag stark genug ist, um leicht ohne Verbiegung von der Unterlage entfernt zu werden. Man erzeugt hierbei fast ausschließlich Kupferniederschläge aus Kupfersulfatbädern unter Anwendung reiner Kupferanoden.

Bei der in ihrem Verlaufe scheinbar so einfachen Elektrolyse des Kupfersulfats zwischen Kupferelektroden treten mannigfach verwickelte Nebenerscheinungen auf, deren Berücksichtigung nicht nur für die Galvanoplastik sondern auch sowohl für die später zu behandelnde elektrolytische Kupferraffination als auch für die früher beschriebene Handhabung des Kupfercoulometers von großer Wichtigkeit ist. Es soll daher an dieser Stelle zunächst die Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen[1]) genauer erörtert werden.

Bei Besprechung der anodischen Auflösung von Kupfer wurde oben schon (S. 215) hervorgehoben, daß bei Berührung von Kupfer mit Kupri-Ionen, also z. B. mit einer Kuprisulfatlösung, das Kupfer von selbst Kuproionen bildet, bis ein Gleichgewicht

$$Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$$

erreicht ist. In diesem Gleichgewicht muß $\frac{(c_{Cu^{\cdot}})^2}{c_{Cu^{\cdot\cdot}}} = \text{konst.}$ sein. Bei gewöhnlicher Temperatur ist diese Konstante, d. h. auch die im Gleichgewicht mögliche Konzentration des Kuprosulfats, nur klein (1 Liter $^1/_1$-n-saurer, $^2/_1$-n-Kupfersulfatlösung enthält bei 25° $3{,}4 \times 10^{-4}$ Grammatome Kupfer als Kuprosulfat), bei erhöhter Temperatur aber steigt sie beträchtlich an.

Dieses Gleichgewicht muß nun auch an einer Kathode auftreten, an welcher aus Kuprisulfat Kupfer niedergeschlagen werden soll. Dieser Vorgang, also

$$1.\quad Cu^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Cu\quad ,$$

kann nicht stattfinden, bevor an der Kathode das Potential des Kupfers gegen die vorliegende Sulfatlösung erreicht ist. Würde die Kathode aus Kupfer bestehen, so fände an ihr, sobald sie in die Kuprisulfatlösung getaucht würde, auch ohne Strom, von selbst der Vorgang der Kuprosulfatbildung bis zur Einstellung des Gleichgewichtes statt. Dieser Vorgang kann auch elektrochemisch, etwa an einer Platinkathode, stattfinden. Wie im Kapitel über elektrolytische Reduktion noch näher auszuführen sein wird, kann ein höherwertiges Kation an der Kathode zu einem niedrigerwertigen reduziert werden. Im vorliegenden Falle kann ein solcher Vorgang am einfachsten durch die Gleichung

$$2.\quad Cu^{\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Cu^{\cdot}$$

wiedergegeben werden.

Vorgang 2 ist die Umkehrung des früher im Hinblick auf das Verhalten des Kupfers bei anodischer Polarisierung erörterten Vorganges $Cu^{\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$, während Vorgang 1 die kathodische Umkehrung von $Cu \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ ist. Es wurde dargelegt, daß, solange die dem Gleichgewicht $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ entsprechende $Cu^{\cdot}$-Konzentration noch nicht erreicht ist, der Vorgang $Cu^{\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ die stärkere anodische Polarisierung erfordert als Vorgang $Cu \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$. Die Umkehrung des ersteren Vorganges: $Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot}$ verlangt also an der Kathode, solange das genannte Gleichgewicht hier noch nicht erreicht ist, die geringste kathodische Polarisierung, analog wie von mehreren Metallen das an der Anode am schwersten lösliche an der Kathode am leichtesen niedergeschlagen wird.

Tatsächlich geht durch eine in reine Kuprisulfatlösung tauchende Platinkathode Strom schon hindurch, wenn sie auf ein etwa 0,1 Volt unter dem Kupferpotential liegendes Potential polarisiert ist[1]), und hierbei bildet der Strom nichts als Kuprosulfat in der Lösung[2]).

Freilich sollte der Stromdurchgang bei so niederem Potential bald aufhören, bzw. bei dauerndem Strom das Kathodenpotential auf das Eigenpotential des Kupfers, wie es für Vorgang 1 mindestens erforderlich ist, steigen, da die sehr kleine für das Gleichgewicht doch zur Sättigung der Kuprisulfatlösung erforderliche Kuprosulfatmenge auch bei geringer Stromstärke bald für den ganzen Elektrolyten geliefert wäre. Es gibt nun aber zwei chemische Vorgänge, welche die in der Lösung entstandenen Mengen Kuprosulfat immer zu vermindern streben, ihre kathodische Nachbildung also erleichtern. Der eine besteht in der leichten hydrolytischen Spaltbarkeit des Kuprosulfats:

$$3. \quad Cu_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows Cu_2O + H_2SO_4 \quad .$$

Infolge derselben entstehen auf der Kathode, an welcher das Kuprosulfat erzeugt wird, in neutraler Lösung prächtig glänzende dunkelrote Kriställchen von Kupferoxydul. Der andere Vorgang beruht auf der hohen Oxydierbarkeit des Kuprosulfats, welches schon mit Luftsauerstoff leicht reagiert:

$$4. \quad Cu_2SO_4 + O + H_2SO_4 \rightarrow 2\,CuSO_4 + H_2O \quad .$$

Dieser Vorgang verbraucht Schwefelsäure und liefert Kuprisulfat; in ersterer Hinsicht unterstützt er Vorgang 3, welcher nach dem Massengesetz durch Anwachsen der freien Schwefelsäure beeinträchtigt wird.

Würden Vorgang 3 und 4 mit großer Geschwindigkeit verlaufen, so könnte der unterhalb des Kupferpotentials sich abspielende Elektrodenvorgang einen erheblichen Umfang annehmen. Tatsächlich ist dies bei gewöhnlicher Temperatur nicht der Fall, hier passieren nur äußerst kleine Ströme dauernd unterhalb des Kupferpotentials eine Platinkathode. Bei höherer Temperatur dagegen wird einerseits die im Gleichgewicht mögliche $Cu^{\cdot}$-Konzentration größer, anderseits aber wird das Gleichgewicht jeder endothermen Hydrolyse, also auch für den Vorgang 3, durch Erhitzung zu ungunsten des Salzes verschoben, und die Geschwindigkeit von 4 wird durch höhere Temperatur erheblich gesteigert. Dadurch bleibt z. B. in 90° warmer neutraler 4- bis 4,5-n-$CuSO_4$-Lösung noch bei $D_K = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Amp/qcm das Kathodenpotential ein wenig unter dem Eigenpotential des Kupfers gegen diesen Elektrolyten, während der Strom reichlich reines Kupferoxydul auf der Kathode niederschlägt.

Die Geschwindigkeit, mit welcher Vorgang 3 und 4 die $Cu^{\cdot}$-Konzentration unter die im Gleichgewicht mit dem an der Kathode bestehenden Werte von $c_{Cu^{\cdot\cdot}}$ vermindern, bestimmt die Stromstärke, mit welcher Vorgang 2 jene Konzentration zu ergänzen hat. Solange das Kathodenpotential nur ganz niedrige Beträge der Stromstärke zuläßt, findet an der Kathode Vorgang 2 allein statt. Durch ihn wird $Cu^{\cdot\cdot}$ verbraucht, vermindert sich also $c_{Cu^{\cdot\cdot}}$ an der Kathode unter den im übrigen Elektrolyten herrschenden Wert. Dadurch steigt bei konstanter Stromstärke das Kathodenpotential und wird auch der ausschließliche, in neutraler Lösung zur Abscheidung von reinem Cu_2O führende Verlauf von Vorgang 2 an einer Platinkathode noch möglich bei einem Kathodenpotential, welches über dem im Ruhezustand gemessenen Eigenpotential des Kupfers gegen den Elektrolyten liegt. Ist der Elektrolyt eine 4,5-n-$CuSO_4$-Lösung, so kann, wie die Erfahrung gelehrt hat, noch bei $D_K = 5 \cdot 10^{-3}$ Amp/qcm bei 90° nichts als Cu_2O erhalten werden, obgleich dabei das Kathodenpotential 16 bis 33 Millivolt

[1]) E. Bose, Zeitschr. Elektroch. 5, 163 (1898); M. E. Heiberg, ebenda 9, 137 (1903); F. Abel, ebenda 9, 268 (1903).

[2]) F. Foerster und G. Coffetti, Zeitschr. Elektroch. 10, 736 (1904).

positiver ist als das Eigenpotential des Kupfers gegen diesen Elektrolyten. 2-n-$CuSO_4$-Lösung ergab sich diese Grenze für gewöhnliche Temperatur etwa $1{,}6 \cdot 10^{-4}$, für 100^0 bei $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ Amp/qcm[1]).

Je höher aber die Stromdichte gesteigert wird, um so geringer ist die der Kathode damit verträgliche $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration, um so weniger $Cu^{\cdot}$ kann existieren, und um so weniger bleibt den Vorgängen 3 und 4 Zeit, das von Kathode in den Elektrolyten gelangte $Cu^{\cdot}$ so vollständig zu beseitigen, daß das Gleichgewicht nicht erreicht würde. Dieses wird vielmehr nun an der Kath erreicht, und jetzt erst erfolgt Kupferabscheidung durch Vorgang 1.

Würde das einmal an der Kathode erreichte Gleichgewicht durch nichts ge so würden nunmehr die Erscheinungen an der Kathode so vor sich gehen, als Vorgang 1 allein stattfindet. Denn die durch ihn in jedem Augenblick abgeschied $Cu^{\cdot\cdot}$-Menge würde, wenn der der Stromdichte entsprechende stationäre Kon trationszustand an der Kathode eingetreten ist, in der gleichen Zeit durch Wander und Diffusion ersetzt, das Gleichgewicht bliebe also durch den Verlauf von Vorga unbeeinflußt. Auch wenn nun aus irgend einem Grunde mehr $Cu^{\cdot}$ an der thode aufträte, als dem Gleichgewicht entspräche, so würde dies von selbst na $2\,Cu^{\cdot} \rightarrow Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ zu verschwinden streben. $Cu^{\cdot}$ kann aber auch durch d elektrochemischen Vorgang

$$5.\quad Cu^{\cdot} + \ominus \rightarrow Cu$$

beseitigt werden, denn dieser muß so lange leichter verlaufen als Vorgang 1, $Cu^{\cdot}$ in größerer als der Gleichgewichtskonzentration vorhanden ist. Im Glei gewicht werden die Vorgänge 1, 2 und 5 alle gleich leicht vonstatten gehen werden dabei in solchen Mengen sich abspielen, daß das dem herrschend Kathodenpotential entsprechende Gleichgewicht $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ aufrecht halten bleibt. In der Gesamtwirkung ist das offenbar dasselbe, als wenn nur Vo gang 1 verliefe, da zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes Vorgang 2 und in ganz gleichem Umfange sich abspielen müssen.

Das letztere trifft aber nur unter der Voraussetzung zu, daß kein Vorga außer 5 auf Verminderung der $Cu^{\cdot}$ hinarbeitet. Da nun aber Vorgang 3 und in dieser Richtung wirken, wird in Wirklichkeit stets Vorgang 2 einen etw größeren Umfang annehmen als Vorgang 5, und der ausschließliche Verlauf v Vorgang 1 wird nur ein Idealfall für die Kupfersulfatelektrolyse an der Katho sein. Man wird, wie aus dem Voraufgehenden folgt, diesem Grenzfall um näher kommen,

a) je höher die Stromdichte,
b) je geringer die Kupfersulfatkonzentration im Elektrolyten,
c) je niedriger die Temperatur ist,
d) wenn der Elektrolyt sauer, und
e) wenn er von der Luft abgeschlossen ist.

Durch Bedingung a) bis c) wird die für Vorgang 3 und 4 in Frage kommen Konzentration des Kuprosulfats auf ein Minimum gebracht, Bedingung c) ist auch sonst ungünstig für Vorgang 3 und 4, d) schließt 3, e) auch 4 ganz aus.

Verläuft nun Vorgang 2 neben 1 in einem zu großen Umfange in ne traler Lösung, so scheidet sich neben Kupfer auf der Kathode Oxydul aus. I durch wird, weil die Strommenge, welche $1\,Cu^{\cdot\cdot}$ entlädt, auch $1\,Cu_2O$ zu zeugen vermag, das Gewicht des Kathodenniederschlages höher, als wenn gleiche Strommenge nur Kupfer erzeugte. Andererseits ist dessen Struktur info des eingelagerten Oxyduls keine gleichmäßige, sondern der Metallniedersch bildet unzusammenhängende, felder- oder reihenweise angeordnete Anwüchse der Kathode. Man wird daher weder im Kupfercoulometer noch bei irge einer technischen Kupferabscheidung mit neutralen Sulfatlösungen arbeiten dürf

[1]) F. Foerster und O. Seidel, Zeitschr. anorg. Ch. **14**, 106 (1897).

Dafür spricht auch schon der Umstand, daß eine solche nur schlecht leitet, während durch Zusatz von Schwefelsäure ihr ein sehr viel besseres Leitvermögen erteilt werden kann.

Damit durch Säurezusatz die Entstehung des Kupferoxyduls ausgeschlossen wird, darf er kein allzu geringer sein. Eine $^2/_1$-n-$CuSO_4$-Lösung muß hierfür durch freie Säure bei gewöhnlicher Temperatur mindestens 0,01-normal, bei 100° 0,1-normal sein, anderenfalls erfolgt immer noch eine schwache Oxydulbildung. Meist macht man, der besseren Leitfähigkeit zuliebe, eine stärkere Kupfersulfatlösung 0,5 bis 1,0-normal in bezug auf freie Säure (2,5 bis 5% freie Schwefelsäure). In solcher Lösung bedeutet ein zu starkes Hervortreten von Vorgang 2, welcher ja an sich auf der Kathode nichts niederschlägt, eine Verminderung der nach Vorgang 1 zu erwartenden Stromausbeute. Diese beträgt in $^2/_1$-n-$CuSO_4$, $^1/_1$-n-H_2SO-Lösung[1]):

bei gewöhnlicher Temperatur			bei 100°		
für $D_K = 3 \cdot 10^{-5}$	Amp/qcm	80%	für $D_K = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$	Amp/qcm	3%
„ $1 \cdot 10^{-4}$	„	90%	„ $3{,}7 \cdot 10^{-3}$	„	60%
			„ $1{,}2 \cdot 10^{-2}$	„	83%

Um in einem Kupfercoulometer, welches man ja bei gewöhnlicher Temperatur benutzt und mit $^1/_1$-n-$CuSO_4$, $^1/_1$-nH_2SO_4-Lösung beschickt (S. 41), der theoretischen Stromausbeute nahekommende Kupfermengen niederzuschlagen, arbeitet man, wie die Erfahrung gelehrt hat, zweckmäßig mit einer Stromdichte nicht unter $4 \cdot 10^{-3}$ Amp/qcm, und tut gut, womöglich eine höhere, $D_K = 1$ bis $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ Amp/qcm, anzuwenden. Noch weiter herauf zu gehen empfiehlt sich nicht, weil dann in geringem, für das Auge zwar nicht unmittelbar wahrnehmbarem Maße, Entladung von $H^{\cdot}$ stattfindet[2]). Auch beginnt dann die Gefahr einzutreten, daß das Kupfer, statt fest haftend, schwammig auf der Kathode abgeschieden wird. Zumal bei länger fortgesetzten Messungen kleiner Strommengen, also bei sehr kleinen Stromstärken, macht sich auch jetzt noch Vorgang 4 störend bemerkbar. Man arbeitet dann zweckmäßig im geschlossenen Gefäß in einer Wasserstoffatmosphäre und mit einer sehr verdünnten sauren Kupfersulfatlösung. Einfacher und in der Wirkung fast gleichwertig hiermit ist der von F. Oettel vorgeschlagene Zusatz von 5% Alkohol zu der vorerwähnten Coulometerlösung. Wahrscheinlich vermindert der Alkohol die $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration, da er stets die elektrolytische Dissoziation herabdrückt; vielleicht auch verbraucht er schneller als das Kuprosulfat den im Elektrolyten sich lösenden Luftsauerstoff und wirkt dadurch Vorgang 4 entgegen. Durch genaue Ermittlung dieser Arbeitsbedingungen in der von der Theorie angezeigten Richtung hat man also das so bequeme Kupfercoulometer auch zu einem befriedigend genauen Instrument gemacht.

Für die technische Erzeugung von Kupferniederschlägen aus Sulfatlösungen spielen die sehr kleinen Ausbeuteverluste, welche die auch bei höherer Stromdichte und niederer Temperatur noch vorhandene Kuprosulfatbildung veranlaßt, keine Rolle. Hier handelt es sich vielmehr für die Wahl der Stromdichte, Lösungskonzentration und Temperatur darum, welchen Einfluß diese auf die Struktur des Kupferniederschlages und seine von dieser abhängigen Eigenschaften besitzen. Hierüber sind namentlich durch v. Hübl[3]) eingehende Untersuchungen angestellt worden. Diese ergaben, wie ja nach dem oben Gesagten zu erwarten ist, daß nur aus hinreichend sauren Kupfersulfatlösungen ein feinkörniger, fester, nicht brüchiger Kupferniederschlag entsteht. Bei Anwendung etwa 20prozentiger Kupfersulfatlösung ist bei der Stromdichte von weniger als

[1]) F. Foerster und O. Seidel a. a. O.
[2]) Th. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod, Zeitschr. phys. Ch. 32, 328 (1900).
[3]) Mitteilungen des k. k. militärisch-geographischen Instituts 6, 51 (1886).

0,006 Amp/qcm die Zähigkeit, bei 0,02 bis 0,03 Amp/qcm die Härte Niederschlages am größten. Durch Steigerung der Temperatur des Elektr auf 40° kann sowohl die Festigkeit wie namentlich die Zähigkeit des Ni schlages eine sehr erhebliche Steigerung erfahren.[1]) Vermindert man die Ku sulfatkonzentration der Lösung, so tritt bei gegebener Stromdichte schließlich Punkt ein, von welchem an das Kupfer als lockeres, dunkelrotes Pulver sich scheidet. Dies tritt bei um so höherer Sulfatkonzentration ein, je größer Stromdichte ist, z. B. in mäßig bewegter Lösung

für eine Stromdichte von	0,13 Amp/qcm	in	$2n$-$CuSO_4$
„ „ „ „	0,07	„ „	$1n$-$CuSO_4$
„ „ „ „	0,01	„ „	$0{,}25n$-$CuSO_4$
„ „ „ „	0,003	„ „	$0{,}05n$-$CuSO_4$

Die Entstehung des pulvrigen Kupfers hängt mit dem Auftreten freien Wass stoffs an der Kathode zusammen und ist vielleicht auf einen Wassers einschluß im Kupfer zurückzuführen. Sie kann auch bei erheblich höheren den angegebenen Stromdichten noch vermieden werden durch genügend st Bewegung der Lösung und durch Temperatursteigerung (vgl. S. 201)[2]).

Auch an einer sich lösenden Kupferanode sucht sich stets das Glei gewicht $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ einzustellen. Es entsteht also auch an der An Kuprosulfat und daraus in neutraler Lösung auch hier Kupferoxydul. Bei e etwas größeren Stromdichte ist das Anodenpotential etwas negativer als Eigenpotential des Kupfers gegen die Lösung entspricht. Es herrscht an Anode durch die hier in die Lösung getretenen $Cu^{\cdot\cdot}$ eine etwas höhere C Konzentration als im übrigen Elektrolyten. Demnach entsteht bei dieser Str dichte an der Anode mehr Kuprosulfat als bei der gleichen Stromdichte der Kathode. Nimmt diese unter Umständen an Gewicht weniger zu, als d Vorgange 1 entspricht, so nimmt die Anode stärker ab, als der Entsteh zweiwertiger Kupferionen entspricht. Der Mehrverlust am Gewicht der An in saurer Lösung würde mit steigender Stromdichte immer wachsen, wenn n die unmittelbar an der Anode verhältnismäßig stark $Cu^{\cdot}$-haltig gewordene Lös beim Übertritt in den weiteren Elektrolyten von selbst durch den Vorg $2\,Cu^{\cdot} \rightarrow Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ das der Zusammensetzung des gesamten Elektrolyten e sprechende Gleichgewicht aufsuchen würde. Hierdurch erfolgt ja die ob (S. 216) schon erwähnte interessante Abscheidung von Kupferpulver an der Ano und zwar um so reichlicher, je höher die Temperatur ist, und je höher d Stromdichte ist. Je höher aber die letztere ist, um so schneller nach Verlass der Anodennähe stellt sich in der aus dieser sich entfernenden Lösung da Gleichgewicht her, um so eher fällt das Kupfer auf die Anode zurück und lö sich hier aufs neue auf. Der schließlich zu beobachtende Mehrverlust der Ano über den nach dem Vorgange $Cu + 2\oplus \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ zu erwartenden Betrag wi dadurch tatsächlich um so geringer, je höher die Stromdichte ist. Ferner häng er, wie zu erwarten, von der Temperatur ab und steigt mit dieser an. Das a der Anode entstandene und in die übrige Lösung übertretende Kuprosulfat ge wieder durch den Luftsauerstoff in Kuprisulfat über. Da aber an der Anode 1 Mo hier entstehendes Cu_2SO_4 an Stelle von 1 $CuSO_4$ tritt, jenes aber nach Vorgang 2 Mol $CuSO_4$ liefert, so erhöht die anodische Bildung von Kuprosulfat die Kupf sulfatkonzentration der Lösung und zwar unter Verbrauch von Schwefelsäure.

Deshalb und um an Anodenkupfer zu sparen, sucht man auch hier die En stehung von Kuprosulfat möglichst zu vermeiden. Das könnte durch hohe an dische Stromdichte geschehen. Eine allzu hohe Steigerung derselben verbiet

---

[1]) F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 5, 508.

[2]) Bezüglich der aus sehr verdünnter neutraler Kupfersulfatlösung erfolgenden Abscheidu des „schwarzen Kupfers" vgl. oben S. 203 u. 204.

aber, da dadurch der Elektrolyt dicht an der Anode bis auf seine Sättigungsentration gebracht würde und Kupfersulfat auskristallisieren ließe, welches a sehr beträchtlichen Übergangswiderstand an der Anode veranlaßt. Da man ererseits, der kathodischen Erscheinungen wegen, einen sehr verdünnten Elektro- nicht anwenden darf, steigert man auch an der Anode die Stromdichte meist t über 0,01 bis 0,02 Amp/qcm und wendet, damit jede Gefahr einer Kristallcheidung auf der Anode ausbleibt, einen erheblich von seiner Sättigungsne entfernten Elektrolyten an. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Löskeit von Kupfersulfat in Wasser durch Schwefelsäurezusatz vermindert wird, also bei höherer Kupfersulfatkonzentration man mit dem Hinzufügen von wefelsäure besonders vorsichtig sein muß, um nicht erhebliche Spannungsluste an der Anode zu erleiden.

Schon bei der allgemeinen Besprechung der elektrolytischen Metallabscheig wurde hervorgehoben, wie wichtig es immer ist, den Elektrolyten gut bewegen. Die starken Störungen, welche eine allzu große Verdünnung Elektrolyten an der Kathode und seine zu starke Konzentrierung an der ode in unserem Falle hervorrufen, zeigen hier die Unerläßlichkeit einer Beung des Elektrolyten. Würde man sie unterlassen, so würde an der Kathode verdünnte Lösung nach oben steigen, an der Anode die konzentrierte nach en sinken, der Elektrolyt sich entmischen, auf dem oberen Teil der Kathode stände pulvriges Kupfer, und die Anode würde am oberen Teil, wo der osmohe Druck des $Cu^{\cdot\cdot}$ am kleinsten ist, am meisten sich lösen und hier durchressen werden, während bei guter Bewegung sie sich fast gleichmäßig löst, am nellsten an den Rändern, den Orten des stärksten Stromlinienaustrittes.

Die Arbeitsweise in der Galvanoplastik, bei welcher man ebenso in allen anderen Fällen der Kupfersulfatelektrolyse die eben erörterten Ereinungen gut zu berücksichtigen hat, ist nun die folgende: Von dem zu verfältigenden Gegenstande, meist einem Holzschnitt, Kupferstich, einer Zinkophie oder ähnlichem, stellt man zunächst ein getreues Negativ her. Hierzu nt reinste Guttapercha, Wachs (welches zur Verminderung seiner Sprödigkeit ras Talg enthält) oder Gips, welcher dann, um ihm seine Porosität zu nehmen, t Paraffin oder Wachs getränkt wird. Diese Formen werden durch Aufbürsten t Graphitpulver dicht überzogen und erhalten an ihrem äußeren Rande einen Stromzuführung dienenden Kupferdraht angelegt und werden an diesem in s Bad eingehängt, nachdem sie, um vom Elektrolyten völlig benetzt zu werden, t Alkohol befeuchtet sind.

Als Bad dient eine 20 bis 22prozentige Kupfersulfatlösung, mit 2 bis 3% freier hwefelsäure. Man arbeitet bei unbewegtem Elektrolyten mit 0,01 bis 0,02 Amp/qcm er bei mäßig (am besten durch gelindes Lufteinblasen) bewegtem Elektrolyten t 0,02 bis 0,03 Amp/qcm und bezieht dabei die Stromdichte auf die von den trizen bedeckte Fläche. Die Anoden sind senkrecht hängende Walzbleche aus instem Kupfer, welche, um den von ihnen abfallenden Kupferschlamm von der thode fernzuhalten, in flache Kästen von porösem Ton eintauchen oder mit trierleinwand umhüllt sind. Die Klemmenspannung beträgt je nach dem Säuresatz und der Entfernung zwischen Anode und Kathode 0,75 bis 1,5 Volt; man rwendet daher meist Dynamos von 2 Volt. Die Elektrolyse setzt man ohne terbrechung so lange fort, bis auf den Matrizen ein zweckmäßig 0,15 bis 0,2 mm rker Kupferniederschlag erzeugt ist. Alsdann werden die Matrizen aus dem de genommen und die Kupferniederschläge von der Unterlage entfernt. Bei ttapercha oder Gips erfolgt die mechanische Trennung sehr leicht, Galvanos f Wachsmatrizen taucht man in kochendes Wasser und schmilzt das Wachs ab.

In neuerer Zeit hat man sich bemüht, die zur Erzeugung von Galvanos erderliche Zeit abzukürzen. Da die Dichtigkeit und Gleichmäßigkeit des Kupferderschlags schon bei geringem Säuregehalt des Bades erzielt wird, andererseits

bei hohen Stromdichten das Ausfallen lockeren Kupfers allein durch tu hohe Kupfersulfatkonzentration dicht an der Kathode verhindert wird, so man die Schnellgalvanoplastik[1]) in sehr konzentrierter, etwa 260 bis 340 g C im Liter enthaltender Lösung aus, welcher man nur 8 bis 2 g Schwefel zusetzt, da ein höherer Säuregehalt die Gefahr des Kristallisierens der L auf der Anode im Gefolge hätte. Zur weiteren Verminderung dieser St hält man die Lösung auf 26 bis 28°. Bei guter Bewegung des Elektro durch kräftiges Lufteinblasen mittels Kompressor kann man bei den gen Bädern mit 0,045 bis 0,08 Amp/qcm gute Niederschläge erzielen. Bei der d den Säuremangel bedingten geringen Leitfähigkeit des Bades braucht man Klemmenspannung von 4,5 bis 6 Volt, erkauft aber hiermit die Möglichkeit, bei 0,06 Amp/qcm einen Niederschlag von 0,15 mm in etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden wie bei der gewöhnlichen Arbeitsweise in $4\frac{1}{2}$ Stunden zu erzielen.

Die fertigen, von der Matrize entfernten Kupferniederschläge müssen um, z. B. zum Drucken, dauernd in ihrer Form haltbar zu sein, auf ihrer R seite mit Metall hintergossen werden. Als solches dient eine Bleizinnlegie deren Festhaften auf dem Kupfer dadurch bewirkt wird, daß man dieses d Übergießen mit etwas geschmolzenem, reinem Zinn zunächst verzinnt. Die d diese Operationen massiv gemachten Galvanos werden endlich geglättet und richtet und auf Unterlagen befestigt, mit denen sie in den Drucksatz einge werden sollen.

Das Elektrolytkupfer ist verhältnismäßig hart, immerhin aber nicht hart ge daß ein Galvano auch sehr feine Zeichnungen bei häufigem Druck dauernd reichend scharf zu gewinnen gestattete. Deshalb härtet man in solchen Fäll wo es auf genaue Wiedergabe aller Feinheiten bei sehr häufiger Benutzung d selben Galvanos ankommt, die Oberfläche des Galvanos durch das sogena Verstählen, d. h. durch einen dünnen Überzug elektrolytischen Eisens, welch wie oben (S. 260) schon erwähnt, wasserstoffhaltig ausgeschieden wird und durch eine annähernd stahlartige Härte erlangt. Man führt die Verstählung einer Stromdichte von 0,003 Amp/qcm z. B. in einem Bade aus, welches 1 Liter 36 g Ferroammoniumsulfat und 25 g Zitronensäure enthält und d Ammoniak neutralisiert ist. Auch kann man eine Matrize zunächst mit ei dünnen Schicht galvanisch niedergeschlagenen Eisens überziehen, dies dann nächst im Cyankalibade verkupfern und es erst dann im Kupfersulfatbade ve stärken.

Die Herstellung ganzer Galvanos aus Eisen ist wegen des kaum vermeid lichen Auftretens von Wasserstoff an der Kathode schwierig. Dagegen ist Langbe die Gewinnung von ausgezeichnet harten und festen Nickelgalvanos mit de oben für die Vernickelung erwähnten Lösungen von äthylschwefelsauren Salze bei Stromdichten von 0,002 bis 0,003 Amp/qcm und schwach saurer Reaktio des Bades gelungen. In Anbetracht der großen Langsamkeit, mit der hierbe der Niederschlag entsteht, tut man gut, ihn, wenn er eine bestimmte gering Stärke erlangt hat, im Kupferbade zu verstärken.

Eine eigenartige, im größten Maßstabe technisch betriebene galvanoplastisch Arbeit ist das Elmoresche Verfahren zur Herstellung nahtloser Kupfer rohre[1]). Während an die Festigkeit und Zähigkeit der gewöhnlichen Galvano keine allzu hohen Ansprüche gestellt werden, sollen die nach dem genannte Verfahren elektrolytisch gewonnenen Kupferrohre sehr weitgehenden Anforderunge an ihre mechanischen Eigenschaften genügen. Dies wird dadurch erreicht, da der Kupferniederschlag während der Elektrolyse eine häufige Glättung unter ge lindem Druck erfährt, wodurch die Kupferkriställchen auf das innigste ineinande verfilzt werden.

---

[1]) Vgl. Zeitschr. Elektroch. 9, 99 (1903).

Ausführung des Verfahrens ist die folgende: Zur Aufnahme des Bades :he, innen verbleite Holzkästen. Als Anode dient seltener eine Lage rgranalien am Boden des Bades; meist werden die Anoden zusammen-s einer Anzahl etwa 2 cm starker, kurzer, schalenförmiger Stücke aus von etwa 98% Feingehalt, bei dessen Auflösung sein Gehalt an Edel-zurückbleibt und als Nebenprodukt gewonnen wird. Diese kleineren alen werden zu beiden Seiten von am Boden der Bäder hinlaufenden ı so befestigt, daß die ganze Anode einen nach oben offenen seitlich Stromzuführung berührten Teil eines Zylindermantels bildet (Fig. 67). ch mit diesem sind die Kathoden angeordnet. Als solche dienen wage-ellte, zylindrische Walzen, welche um eine hölzerne Achse herum durch mit einer wachsartigen Masse hergestellt und, um ihre Oberfläche ı machen, mit Stanniol umkleidet sind; dies wird, um die Ablösung des u erleichtern, noch graphitiert. Die Achsen liegen auf Glaslagern auf, ch im Bade befinden, und werden in langsamer Umdrehung erhalten. nzuführung be-die zu verkup-Walzen durch sten, welche ge-land der Walzen Man arbeitete 0,018 Amp/qcm r Stromdichte jetzt bis auf np/qcm. Der , über den ge-ıngaben fehlen, nach der be-tromdichte eine Galvanoplastik Lösungen sein,

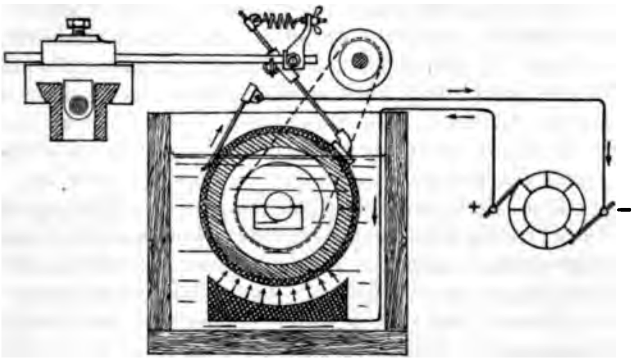


Fig. 67.

ɔannung also mindestens 1,5 Volt betragen. In einem Bade wird gleich-nach den Dimensionen der zu erzielenden Rohre eine größere oder klei-derselben gleichzeitig und in Parallelschaltung hergestellt. Ist die Kathode t einer dünnen Schicht von Kupfer bedeckt, so wird für den weiteren der Kupferabscheidung die Glättvorrichtung in Bewegung gesetzt. Als ent ein Achatstück, welches von oben seitlich durch eine Feder gegen ɔde gedrückt wird, und während diese rotiert, durch eine einfache Vor-(Schraube ohne Ende nebst Umsteuerung) in der Längsrichtung der hin und her bewegt wird. Die Geschwindigkeit, mit der dies geschieht, ngestellt, daß ein Achat immer wieder an derselben Stelle eines Rohres ıdet, wenn diese inzwischen um $^1/_{30}$ mm sich verstärkt hat. Der Druck, Achat auszuüben hat, um die Ausbildung größerer Kupferkristalle zu :n, ist ein gelinder, keinesfalls darf er groß genug sein, um die Kathode ren, sondern diese muß stets ein mattes Aussehen behalten. Ist ihr ›erzug nach längerer, ununterbrochener Elektrolyse genügend verstärkt, nt man die Kathodenwalze aus dem Bade, schmilzt durch Einstellen in Vasser den Kern heraus, entfernt das Stanniol und kann nun das Rohr unmittelbar oder erst, nachdem man es auf gewünschte Abmessungen ıen Dorn gezogen hat, verwenden. Da die Zähigkeit des erzielten beim Ausziehen sehr starke Veränderungen in der Rohrweite zuläßt, ın elektrolytisch nur wenige Abmessungen her; man hat Rohre bis zu urchmesser und bis zu 5 m Länge von höchster Festigkeit und Zähig-alten.

In ähnlicher Weise kann man auch für allerlei Druckzwecke, namentlich Kattundruckereien, eiserne Walzen elektrolytisch mit Kupfer überziehen, welche ebenso gleichmäßig und für die Arbeit des Kupferstechers geeignet erhalten wie gewalztes Kupfer.

Die Elmore-Gesellschaft betreibt diese Verfahren in Deutschland, England und Frankreich. Allein die deutsche Anlage in Schladern a. d. Sieg erzeugte im Jahre 1902 etwa 1200 Tonnen elektrolytische Kupferrohre.

3. Die Elektrolyse wässeriger Lösungen in der Metallurgie.[1])

a) Allgemeines.

In der Metallurgie findet die Elektrolyse wässeriger Lösungen eine sehr weit verbreitete und noch immer sich ausdehnende Anwendung, und zwar in zwei Richtungen. Einerseits kann die Elektrolyse die älteren metallurgischen Verfahren dadurch ergänzen, daß sie deren Produkte einer auf anderem Wege nicht oder nicht gleich einfachen oder nicht gleich wirksamen Raffination zu unterwerfen gestattet. Diese beruht darauf, daß bei der Lösung einer Anode, in welcher ein Metall überwiegt, edlere Fremdmetalle im Anodenschlamm verbleiben, das in die Lösung übergegangene Hauptmetall aber als deren negativstes Kation an der Kathode niedergeschlagen wird, während positivere Fremdmetalle unter geeigneten Umständen vollständig im Elektrolyten verbleiben. Da diese Trennungen, zumal die gedachte Auflösung der Anode, nach den oben (S. 211) über das allgemeine Verhalten von löslichen Anoden gemachten Angaben nur bei starkem Zurücktreten der Mengen der das Hauptmetall verunreinigenden Fremdstoffe glatt möglich sind, dient die elektrolytische Raffination nur als Schlußglied der üblichen metallurgischen Verfahren, findet aber unmittelbar auf Zwischenprodukte der Metallurgie, wie z. B. Konzentrationssteine und ähnliches, bisher keine technische Anwendung.

Andererseits aber liefert die Metallurgie unter gewissen Umständen lösliche Metallsalze, aus deren Lösungen unter Anwendung unlöslicher Anoden die betreffenden Metalle öfters mit Erfolg elektrolytisch abgeschieden werden.

Im folgenden seien die wichtigsten Anwendungen der Elektrolyse wässeriger Lösungen in der Metallurgie nach den einzelnen in Frage kommenden Metallen besprochen.

b) Kupfer.

Elektrolytische Kupferraffination[2]). In der Metallurgie des Kupfers hat Marchese im Jahr 1884 die Elektrolyse in der Weise anzuwenden versucht, daß im Verlauf der Kupfergewinnung erhaltener, wesentlich aus den Sulfiden von Kupfer, Blei und Eisen bestehender Konzentrationsstein zu Anoden gegossen und diese gegenüber einer schwefelsauren Lösung der Elektrolyse unterworfen wurden. Dieser Stein (z. B. mit 17,2% *Cu*, 23,7% *Pb*, 29,2% *Fe*, 21,0% *S*, 0,0[illegible]% *Ag*) besitzt ein geringes Leitvermögen und erhielt den Strom mittels eingelegter Kupferstreifen zugeführt. Bei unserer heutigen Kenntnis der theoretischen Grundlagen der hier in Frage kommenden Vorgänge hätte man den in größeren Anlagen in Cazarza in Norditalien und in Stolberg bei Aachen mit großen Geldopfern festgestellten Mißerfolg dieser Arbeitsweise ohne weiteres voraussagen können, da weder eine glatte Auflösung derartiger Anoden noch eine sichere und dauernde Gewinnung reinen Kupfers aus einem Elektrolyten zu erwarten ist.

[1]) W. Borchers, Elektrometallurgie 3. Aufl. 1903, Leipzig bei S. Hirzel; s. a. C. Schnabel, Handbuch der Metallhüttenkunde, 2 Bde. 2. Aufl. 1901 u. 1904; Berlin bei Julius Springer.

[2]) Ulke, Die elektrolytische Raffination des Kupfers, deutsch von V. Engelhardt, Knapp (1904).

sich so rasch und so stark mit Verunreinigungen anreichert, wie es hier gehen muß.

In der Tat hat bisher die Elektrolyse nur für die Raffination eines schon etwa 98 bis 99% *Cu* angereicherten Rohkupfers technische Bedeutung ert[1]). Aus derartigen Anoden liefert die Elektrolyse bei Benutzung einer en Kupfersulfatlösung als Elektrolyten ein Raffinatkupfer von fast völliger nheit (99,9% *Cu*) und demnach gesteigerter elektrischer Leitfähigkeit, also von stigerer Beschaffenheit zumal für elektrotechnische Anwendungen, während im odenschlamm das im Rohkupfer verbliebene, anders nicht abzuscheidende lber und Gold gewonnen wird und das Verfahren bezahlt macht.

In dieser Weise ist schon seit den 70er Jahren in Deutschland, England nd Frankreich technisch gearbeitet worden, in Deutschland zumal in Mansfeld, Oker und der Norddeutschen Affinerie in Hamburg. 1892 betrug die Gesterzeugung von Elektrolytkupfer 32000 Tonnen. Inzwischen war auch in damerika die Kupferraffination technisch durchgebildet; hier hat sie besonders t 1893 einen gewaltigen Aufschwung genommen. Schon in diesem Jahre den dort 37500 Tonnen Elektrolytkupfer erzeugt. In den folgenden Jahren standen weitere sehr bedeutende Anlagen, so daß in den Vereinigten Staaten Elektrolytkupfer erzeugt wurde:

1894	57500	Tonnen, das sind	36%	der amerikanischen Kupferproduktion
1895	87000	„ „ „	50%	„ „ „
1896	124850	„ „ „	60%	„ „ „
1899	150000	„ „ „	60%	„ „ „
1902	231300	„ „ „	77%	„ „ „

Daneben wurden 1902 aus dem Anodenschlamm 750000 kg Silber und 9500 kg Gold gewonnen[2]); der derzeitige Wert dieser Edelmetalle, d. h. der außer der Verbesserung des Kupfers erzielte volkswirtschaftliche Gewinn, beziffert sich auf etwa 37 Millionen Mark.

Auf die Möglichkeit der elektrolytischen Kupferraffination wies schon 1847 Maximilian Herzog von Leuchtenberg auf Grund seiner Versuche hin. Nachdem durch den Bau größerer Dynamomaschinen diese Möglichkeit zur technischen Verwirklichung gelangt war, wurden die wissenschaftlichen Grundlagen für die Erzeugung von Reinkupfer aus Rohkupfer durch Versuche von M. Kiliani[3]) eingehend festgestellt. Unter Hinzuziehung der oben für den Verlauf der Kupfersulfatelektrolyse gemachten Angaben erscheint der Sachverhalt folgendermaßen:

Im Anodenkupfer kommen als Verunreinigungen in Betracht: Kupferoxydul, Kupfersulfür, Selen, Tellur, Gold, Platin, Silber, Wismut, Antimon, Arsen, Blei, Nickel, Kobalt, Eisen und Zink.

Von diesen Stoffen gehen Nickel, Kobalt, Eisen und Zink als elektropositivere Metalle vollständig mit dem Kupfer der Anode in den Elektrolyten über, als welchen wir eine durch Kupfervitriol und auch durch Schwefelsäure normale Lösung annehmen wollen. Die genannten vier Metalle besitzen gegen ihre $^1/_1$-normalen Sulfatlösungen so viel (um mindestens 0,75 Volt) positivere Potentiale als das Kupfer, daß sie sich im Elektrolyten erheblich anreichern können, ohne daß die Gefahr ihres Überganges in den Kathodenniederschlag eintritt. Das ist der Fall trotz des Umstandes, daß, während diese Metalle an der Anode sich lösen, die ihnen äquivalente Menge von Kupfer an der Kathode den Elektolyten verläßt, dieser also in dem Maße an Kupfer ärmer werden muß, als er an positiven Metallen sich anreichert.

Kupferoxydul bleibt zum Teil im Anodenschlamm, zum anderen Teil geht es in Lösung; Kupfersulfür, Selen, Tellur aber bleiben an der Anode ungelöst,

---

[1]) Vgl. aber W. Borchers, R. Franke, E. Günther, D. R. P. 160046 (1904).
[2]) Electroch. Ind., 1, 240 (1903).
[3]) Berg- u. Hüttenmännische Zeitschr. 1885, 249, 260, 273.

ganz so wie es die Edelmetalle Gold, Platin und Silber tun. Von letzteren ko die beiden erstgenannten nur in Spuren, das Silber nur ganz ausnahmswei mehr als 0,3%, oft unter 0,1%, im Anodenkupfer vor, so daß es schon hoher Stromdichten bedarf, daß erhebliche Mengen Silbers anodisch in L gingen, die dann natürlich auf der Kathode wieder niedergeschlagen w Spurenweise gelangt im technischen Betriebe freilich stets etwas Silber i Kathodenkupfer, und zwar wohl weniger durch anodische Auflösung als da daß Schlammteilchen in den Elektrolyten gelangen und hier mechanisch der Kathode gelangen oder, wenn sie zwischen den Elektroden sich befi sich als Mittelleiter verhalten und dadurch teilweise in Lösung gehen.

Für die Zusammensetzung des Anodenschlammes ist nun noch von g Bedeutung die oben schon erwähnte sekundäre Abscheidung von Kupfer an der Anode, welche, wie E. WOHLWILL[1]) feststellte, und wie oben (S. 260) retisch begründet wurde, einen um so größeren Kupfergehalt im Anodenschl veranlaßt, je niedriger die Stromdichte und je höher Säuregehalt und Tempe des Elektrolyten sind.

Außer der Entstehung des Kupferpulvers im Anodenschlamm bewirkt Kuprosulfatbildung an der Anode, wie schon erwähnt (S. 260), einen Verbr von Schwefelsäure im Elektrolyten, also eine Steigerung der Badspannung inf der Leitfähigkeitsverminderung, sowie eine Vermehrung des Kupfersulfatgeh des Bades auf Kosten von Anodenkupfer. Ob letzterer Konzentrationsanstieg der durch das Inlösunggehen der positiveren Bestandteile der Anode bewirk Herabminderung des Kupfersulfats ausgeglichen werden kann, hängt von Menge jener Verunreinigungen ab.

Die größten Schwierigkeiten für die Kupferraffination bieten Wismut, An mon und Arsen. Die Potentiale dieser Metalle sind bisher nur einmal B. NEUMANN bestimmt worden, und zwar gegen Lösungen, welche er dadurch hielt, daß er je 1 Grammäquivalent von Antimonchlorid, Wismutsulfat und A chlorid zu 1 Liter mit Wasser zu lösen suchte; da hierbei eine reichliche scheidung von basischen Salzen bzw. von arseniger Säure stattfindet, sind verbleibenden Lösungen in bezug auf die Metallionen erheblich verdünnt zwar bei den einzelnen Metallen in verschiedenem Maße. Dabei ergab sich ε_h bei Sb $-0{,}10$ Volt, bei Bi $-0{,}21$ Volt, bei As $-0{,}27$ Volt, währe $Cu/n\text{-}CuSO_4$ $-0{,}308$ Volt beträgt. Diese Werte sind nach der Art ihrer Fe stellung nicht gut untereinander vergleichbar, zeigen vor allem nicht die wirklich Reihenfolge der Potentiale bei gleicher Ionenkonzentration. Sie zeigen aber, wi nahe selbst bei kleiner Ionenkonzentration Sb, Bi und As dem Potential d Kupfers gegen seine normale Sulfatlösung stehen. Daraus folgt, daß, sobald a nur einigermaßen größere Mengen von ihren Ionen im Elektrolyten auftreten, leicht auch diese Metalle sich auf der Kathode mit dem Kupfer niederschla können, zumal wenn das Potential der Kathode infolge Verarmung an $Cu^{\cdot\cdot}$ ihrer Nähe etwas ansteigt. Tritt Mitabscheidung jener Metalle ein, so nimmt d Elektrolytkupfer statt der ihm sonst eigenen schönen hellroten Farbe ein mißfarbig Aussehen an oder bekommt schwarze Streifen und zeigt große Sprödigkeit.

Von den genannten drei Metallen geht das Arsen in Gestalt von arsenig Säure in den schwefelsauren Elektrolyten über. Da die hydrolytische Spaltun des hier zunächst möglichen Arsensulfates:

$$As_2(SO_4)_3 + 3H_2O \rightarrow As_2O_3 + 3H_2SO_4$$

eine annähernd vollständige ist, so entspricht dem anwachsenden Arsengehalt de Elektrolyten außer einer Verminderung des Kupfersulfats eine Konzentration erhöhung der Schwefelsäure. Bei stärkerer Anreicherung von arseniger Säure i

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. 9, 311 (1903).

kann letztere wohl auch zu Arsensäure anodisch oxydiert werden. Eine e Menge dieser Säuren geht in Gestalt von arsenigsauren oder arsenen Salzen der basischen Bestandteile des Elektrolyten in den Anoden-mm über.

Das Antimon geht zunächst als dreiwertiges Ion in Lösung. Da aber in alschwefelsäure nur eine verhältnismäßig kleine Menge des Antimonsulfat der olyse widersteht, fällt ein gut Teil des Antimons als basisches Antimonsulfat , als Antimonoxyd alsbald wieder aus und bleibt im Anodenschlamm zurück, ach hier wieder etwas Antimonsäure bzw. antimonsaure Salze enthalten kann. Hydrolyse des Antimonsulfats vermehrt wieder den Gehalt des Elektrolyten freier Säure, der Übergang des basischen Sulfats in den Schlamm aber vert die SO_4''-Konzentration, und die Entstehung von Antimonverbindungen an Anode wiederum den Kupfergehalt der Lösung.

Vom Wismut gilt im wesentlichen dasselbe wie vom Antimon, da auch sein t nur in geringer Konzentration in normaler Schwefelsäure löslich ist; es l zum größeren Teil als basisches Sulfat in den Anodenschlamm übergehen.

Der Unterschied in der Verteilung zwischen Elektrolyt und Anodenschlamm, den *As*, *Sb*, *Bi* erfahren, wenn sie aus einer Kupferanode sich lösen, erhellt folgender analytischer Bestimmung:

	Eine Anode enthielt	davon gingen in den Elektrolyten	in den Anodenschlamm
As	0,0586%	77,10%	22,90%
Sb	0,0651%	38,86%	61,14%
Bi	0,0320%	21,78%	78,22% .

Um die eben genannten drei Metalle aus dem Kathodenkupfer fern zu en, hat man nach der Theorie dafür zu sorgen, daß ihre Potentiale gegen Elektrolyten positiver bleiben als das angewandte Kathodenpotential. Hierzu et sich zunächst der Weg, daß man einen möglichst kleinen Teil dieser in Lösung übergetretenen Metalle in die Ionen übergehen läßt. Die hier in ge kommenden elektrolytischen Dissoziationen sind die folgenden:

$$H_3AsO_3 \rightleftarrows As^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,OH'$$
$$Sb_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2\,Sb^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,SO_4''$$
$$Bi_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2\,Bi^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,SO_4'' \quad .$$

Von diesen Gleichgewichten werden die beiden letzteren vor allem durch SO_4''-Konzentration der Lösung beherrscht. Da diese aber bei der gegen Dissoziation der Metallsulfate wesentlich durch die freie Schwefelsäure eben ist, so ist ein richtiger Betrag von deren Konzentration sehr wichtig h für die Fernhaltung von *Sb* und *Bi* aus dem Kathodenkupfer. Freilich bekt eine höhere $H^{\cdot}$-Konzentration im ersten Gleichgewicht eine Steigerung der $^{\cdot\cdot}$-Konzentration, doch kann dies nicht viel ausmachen, da *As* viel weniger *Sb* und *Bi* zur Ionenbildung neigt. In der Tat ist eine bestimmte Menge en im Elektrolyten weniger gefährlich, als z. B. die gleiche Menge Antimon. gerade letzteres für die Kupferraffination besonders leicht störende Metall dem ktrolyten tunlichst fernzuhalten, erteilt man dem Bade einen gewissen kleinen oridgehalt von 0,003 bis 0,006% an gebundenem Chlor[1]), welcher das Ausfallen sehr schwer löslichen basischen Antimonchlorids hervorruft und, soweit er t in dem zur Herstellung des Elektrolyten benutzten Wasser vorhanden ist, h Zusatz von Salzsäure oder Kochsalz dem Bade erteilt wird. Dabei hat man darauf zu achten, daß der Cl'-Gehalt des Bades jene Grenzen nicht über-

[1] Vgl. F. Haber, Zeitschr. f. Elektroch. 9. 389 (1903).

steigt, da anderenfalls das Kathodenkupfer nadlich auswächst, was zu Kurzsch Anlaß geben kann[1].

Ein weiterer Weg zur Verkleinerung der durch *As*, *Sb* und *Bi* der K raffination bereiteten Schwierigkeiten besteht darin, daß man ihre Men Anodenkupfer tunlichst vermindert. Hierfür sind durch die Art der Herst des Rohkupfers gewisse Grenzen gezogen, da die Erze niemals frei sin jenen Elementen. Ihre Abscheidung ist eine nicht sehr weitgehende, wen Schwarzkupfer im Flammofen gar gemacht wird, wie es bei der in Deuts und England betriebenen Kupferarbeit geschieht. Wird aber, wie es i nordamerikanischen Kupfergewinnung geschieht, der Kupferstein im Kon (nach Art der Bessemer Birne) unmittelbar auf Schwarzkupfer verblasen, so w hierbei wohl infolge der erreichten höheren Temperatur und des gründlic Durchrührens des geschmolzenen Metalls zumal Arsen und Antimon sehr gehend aus dem Kupfer entfernt[2]. Die folgenden Analysen einiger A einerseits vom Flammofen, andererseits vom Konverter sollen dies belegen

	Kupfer vom Flammofen		Kupfer vom Konverter	
	I	II	III	IV
Cu	98,868 %	99,3 %	98,02 %	99,2 %
Ag	0,109 %	0,34 %	0,2 %	0,24 %
Au	0,0007 %	—	0,007 %	0,02 %
Pb	0,076 %	0,009 %	0,11 %	—
Bi	0,090 %	0,032 %	—	—
As	0,392 %	0,059 %	0,016 %	0,02 %
Sb	0,345 %	0,065 %	0,02 %	0,007 %
Fe	0,054 %	—	0,161 %	0,01 %
Ni	0,016 %	—	0,042 %	—
Zn	—	—	0,016 %	—
Se + *Te*	—	0,0098 %	0,048 %	—

Für die Aufrechterhaltung des richtigen Kathodenpotentials kommt die K Ionenkonzentration des Elektrolyten und die kathodische Stromd in Betracht. Die erstere wählt man, um nicht allzuviel des teuren Kupfe anzuwenden, und um der Lösung reichlichen Schwefelsäurezusatz und damit Leitvermögen erteilen zu können (S. 259, 261), gewöhnlich nicht erheblich oder unter der einer $^3/_8$ bis $^4/_8$ normalen (125 bis 164 g $CuSO_4$, $5\,H_2O$ 31,8 bis 39,7 g *Cu* im Liter enthaltenden) Kupfersulfatlösung, und macht durch freie Schwefelsäure etwa doppeltnormal (90 bis 100 g in 1 Liter).

In weiteren Grenzen kann man mit der Stromdichte wechseln: in i man also das wichstigte Mittel, um das Kathodenpotential in gewünschte zu erhalten. Die Stromdichte ist bestimmend für die Zeit, welche m Raffination einer gegebenen Anode braucht; je länger diese im Bade si findet, um so größer ist der Zinsverlust an dem von den Anoden repräsen Kapital. Deshalb sucht man nach Möglichkeit die Stromdichte zu st Damit aber wird auch das Kathodenpotential immer positiver und die des Übergehens von Arsen oder Antimon in das Elektrolytkupfer immer Bei gegebenem Elektrolyten wird man offenbar mit der Stromdichte um so

---

[1]) Vgl. E. Wohlwill bei W. Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl. S. 202—206

[2]) In dichtbevölkerten und gut angebauten europäischen Ländern ist die Anwend Konverters zum Verblasen des Kupfersteins untunlich, da die gewaltigen Mengen ih strömender schwefliger Säure bei der großen Geschwindigkeit, mit der sie entstehen, zurz nicht aufzuarbeiten sind, deshalb in die Atmosphäre entlassen werden und allen Pflanze weit um die Kupferhütte vernichten.

ı können, je reiner von Arsen, Antimon und Wismut die Anoden sind. end KILIANI fand, daß für die von ihm benutzten Anoden, deren Zusammen-ng wohl kaum günstiger war, als obigem Kupfer I entspricht, die kathodische dichte nicht über 0,002 bis 0,003 Amp/qcm (20 bis 30 Amp/qm) hinaus-n soll, kann man mit Anoden wie Nr. III und IV die Stromdichte bis auf 5 bis 0,018 Amp/qcm (150 bis 180 Amp/qm) steigern. Daß solche oberen zen der Stromdichte umso eher mit reinen Kupferniederschlägen vereinbar , je besser durch gute Laugenbewegung eine zu starke Verarmung der ionen an der Kathode vermieden wird, hat auch schon KILIANI dargetan, Einklang mit den Forderungen der heutigen Theorie.

Für die **Badspannung**, mit welcher diese Stromdichten erreichbar sind, st hier wesentlich der **Widerstand des Elektrolyten** in Betracht. Einen ältnismäßig niedrigen Wert desselben bedingt der Gehalt des Bades an freier efelsäure. Da man diese nicht gern erheblich über die oben angegebene ze hinaus steigert, um nicht ein Auskristallisieren von Kupfersulfat auf der le herbeizuführen, ist der einzig gangbare Weg, auf dem die Badspannung niedrigen ist, in der Steigerung der **Temperatur des Elektrolyten** zu cken. Aber auch hier sind durch die Natur der elektrolytischen Prozesse mmte Grenzen gesteckt. Je weiter nämlich die Temperatur des Bades ge-ert wird, um so mehr machen sich die durch Kuprosulfatbildung zumal an der le hervorgerufenen Störungen bemerkbar, um so mehr überwiegen die dadurch laßte Vermehrung des Kupfersulfats und Verminderung der Schwefelsäure etwa in entgegengesetzter Richtung wirksamen Einflüsse. Die Wirkung der peratursteigerung auf den Verlauf der Kupferraffination wird durch folgende n erläutert, welche einer sehr eingehenden Arbeit von F. J. SCHWAB und ɪɪ[1]) entnommen sind. Als Elektrolyt diente dabei eine Lösung mit 16% $O_4 5 H_2O$ und 9% H_2SO_4, als Anode reines Kupfer, aufgewandt wurden mal 3 Amp/Std., Stromdichte 0,02 Amp/qcm.

Temperatur	Gewichtsverlust der Anode	Gewichtszunahme der Kathode	Badspannung bei 1 cm Elektrodenentfernung
20°	3,5180 g	3,4840 g	0,25 Volt
50°	3,6361 „	3,5537 „	0,134 „
70°	3,6594 „	3,4672 „	0,098 „
90°	3,7935 „	3,3974 „	0,078 „

Die auf der Entstehung des Kuprosulfats beruhende Änderung in der Zu-mensetzung des Elektrolyten kann man sehr einfach dadurch beseitigen, daß die Lösung in einem der Bäder, die sie zu durchlaufen hat, mit unlöslichen den, zweckmäßig mit Bleianoden, elektrolysiert. Die Summe der in einem hen Bade erfolgenden Elektrodenvorgänge entspricht der Gleichung

$$2\,CuSO_4 + H_2O + 2\oplus + 2\ominus \rightarrow Cu + CuSO_4 + H_2SO_4 + O \quad .$$

Entstehung des Kuprosulfats hat aber vorher den Elektrolyten im Sinne der ichungen verändert:

$$CuSO_4 + Cu \rightarrow Cu_2SO_4$$

$$Cu_2SO_4 + H_2SO_4 + O \rightarrow 2\,CuSO_4 + H_2O \quad .$$

einem mit unlöslichen Anoden versehenen Bade bekommt also die Lösung n Schwefelsäuregehalt wieder, während das überschüssige, in ihr angereicherte fer ihr hier entzogen wird. Ein solches Bad verbraucht aber mindestens Volt, also sehr viel mehr als ein mit Kupferanoden arbeitendes Bad. Je ger nun infolge der hohen Temperatur des Elektrolyten solch ein Regene-

[1] Journ. Phys. Chem. 7, 493 (1903).

rierungsbad einzuschalten wäre, um so mehr von der durch den verklei Badwiderstand ersparten Spannung muß man wieder zusetzen. Daraus folgt keineswegs eine sehr hohe Badtemperatur die günstigste ist; es hat sich für nische Zwecke am geeignetsten erwiesen, bei etwa 40 bis 60° zu arbeiten.

Während die Veränderungen des Elektrolyten, welche durch die K sulfatbildung hervorgerufen werden, in der beschriebenen Weise von Zeit zu zu beseitigen sind, häufen sich die aus den Anoden stammenden elektro tiveren Verunreinigungen, insbesondere Eisen, Arsen und Antimon immer an, und der Elektrolyt muß schließlich erneuert werden. Dies hat um so hä zu geschehen, je reicher die Anode an den fraglichen Elementen, und je die Stromdichte ist.

Hiernach sind die Grundsätze für die Ausführung der elektrolytischen K raffination gegeben und theoretisch geklärt. Über die Einzelheiten der Arb weise liegen vor allem über einige großen amerikanischen Werke zuverlässige gaben vor[2]) während wir über die heimischen Betriebe verhältnismäßig schl unterrichtet sind.

Bei der Einrichtung und Schaltung der Bäder kommen zwei Syst in Anwendung: das der Parallelschaltung oder das Multiplensystem und das Reihenschaltung oder das Seriensystem. Bei dem ersteren sind alle Kath und alle Anoden desselben Bades unter sich parallel geschaltet, bei dem letzt wirkt die Hauptmenge der Elektroden als Mittelleiter (S. 45), und nur die und letzte jedes Bades ist mit der Stromzuführung verbunden, so daß die E troden als hintereinander geschaltet erscheinen. In beiden Systemen werden große Zahl von Bädern, oft mehrere Hundert, hintereinander geschaltet, und wird je eine solche Reihe von je einer Dynamomaschine mit Strom verso

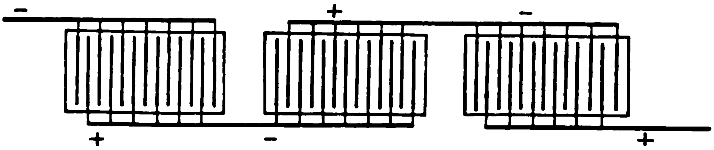


Fig. 68.

Beim Multiplensystem, dessen Schaltung durch nebenstehende Zeichn (Figur 68) schematisch dargestellt ist, bestehen die Bäder aus gestreckten rech eckigen Holzkästen, welche innen mit Blei ausgeschlagen sind. Auf der Läng kante der Bäder laufen, von der Bleiauskleidung gut isoliert, die Stromzuführung schienen auf der einen Seite für die Kathoden, auf der anderen für die Anod Quer über das Bad laufen Schienen aus Kupfer bzw. verkupfertem Eisen, wel abwechselnd mit der Kathodenleitung verbunden und von der Anodenleit isoliert bzw. umgekehrt angeschlossen sind, und über welche an Bügeln die sen recht in das Bad hängenden Elektroden befestigt sind. Als Kathoden dien Bleche aus Elektrolytkupfer, welche in besonderem Bade auf gewöhnlichem Kupf niedergeschlagen und dann von diesem abgehoben wurden. Die Anoden bestehe aus rechteckigen, 25 bis 75 mm dicken und bis 0,5 qm großen Platten, wel aus dem nach Verlassen des Flammrohres bzw. des Konverters meist noch du oxydierendes Schmelzen und darauf folgendes Polen weiter gereinigten Rohkupfe gegossen sind[3]). Zu ihrer Befestigung an den Querschienen versieht man sie

[1]) Vgl. auch W. BANCROFT, Zeitschr. Elektroch. 10, 16 (1904).

[2]) F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 9, 384—390 (1903); H. O. HOFMANN, Elektroch. I 1, 416 (1903); C. T. HUTCHISON, ebenda 2, 13 (1904). Vgl. auch die oben zitierte Monograp von TITUS ULKE.

[3]) Die hierzu viel benutzte Walkersche Maschine s. bei W. BORCHERS, Elektrometallur S. 214.

ken, andererseits gibt man ihnen auch seitliche Fahnen, mit deren einer sie mittelbar auf der Stromzuführung aufliegen, so daß man die zum Tragen der oden erforderlichen Querschienen weglassen kann. Durch solche Anordnung ird aber das Gewicht des unangegriffenen bleibenden Anodenrestes erheblich höht. Es befinden sich stets eine größere Anzahl Kathoden und Anoden in selben Bade, welches z. B. bei 20 Anoden von je 0,5 qm Größe, also je 0 qm wirksamer Oberfläche, bei der Stromdichte von 180 Amp/qm 3600 Ampere nehmen würde. Die einander gegenüberstehenden Elektroden sind gewöhnlich bis 5 cm voneinander entfernt, und die Badspannung beträgt bei Stromdichten von 0 bis 180 Amp/qm und bei 40 bis 50° 0,25 bis 0,30 Volt. Die technisch reichte Stromausbeute beträgt etwa 95%; der Verlust kommt wesentlich auf ebenschlüsse. Da erfahrungsgemäß bei guten Anlagen 20 bis 25% der Maschinenannung in den Leitungen zwischen der Maschine und den Elektroden verloren hen, so braucht man für 1000 kg Elektrolytkupfer etwa 300 Kilowattstunden, h. für je eine Tonne pro Tag hat die Maschine 12,5 Kilowatt zu leisten[1], d zwar für je 100 hintereinander geschaltete Bäder mit 33 Volt im Mittel.

Die Bäder werden sehr sorgfältig durch Aufsetzen auf starke Glasstücke oder sierte Ziegel von Erdschluß isoliert aufgestellt und der Laugenzirkulation zu ebe treppenförmig übereinander angeordnet. Die Lauge fließt aus einem Voratsbehälter, in welchem sie durch Dampfschlangen auf die gewünschte Temperatur ebracht wird, in das oberste Bad, durchströmt dieses langsam (bei 100 Amp/qcm 13,5, bei 400 Amp/qm 27 Liter pro Minute) und fließt dann in das nächste d über, wobei jedesmal beim Laugeneintritt für gute Verteilung des Flüssigitsstrahls durch ein Bleisieb gesorgt wird. Um zu starke Abkühlung zu vermeiden, wird der Elektrolyt stets nach Durchströmen weniger Bäder zum Sammelgefäß zurückgepumpt (wobei Steinzeugpumpen sehr zweckmäßig sind) und wieder angewärmt. Außerdem wird, um ein allzu schnelles Anreichern der Verunreinigungen zu verhüten, täglich vom gesamten Laugenvolumen ein bestimmter Teil entfernt und durch neue, reine Lauge ersetzt, während die entnommene Lösung auf reinen Kupfervitriol verarbeitet wird, welcher zur Gewinnung von neuem Elektrolyten dient. Wie oben schon bemerkt, muß in der Reihe der Bäder der Elektrolyt eines oder mehrere solcher mit Bleianoden durchfließen, in welchen bei 2,5 Volt die verbrauchte Schwefelsäure regeneriert und die Konzentrationssteigerung des Kupfervitriols wieder beseitigt wird.

Die Elektroden bleiben so lange (meist 3 bis 4 Wochen) im Bade, bis von den Anoden nur ganz dünne Bleche übrig sind. Alsdann werden die Anodenreste von dem an ihnen haftenden Schlamm abgespült, entfernt und wieder eingeschmolzen, die Kathoden herausgenommen und zu Barren gegossen, und der Anodenschlamm, welcher auf dem Boden der Bäder sich gesammelt hat, nach Ablassen des Elektrolyten aus den Bädern herausgespült, gewaschen und zur Weiterverarbeitung gegeben. Hierauf wird das Bad mit neuen Elektroden und neuem Elektrolyten beschickt.

Beim Seriensystem, wie es Haydn ausgearbeitet hat, und dessen Schaltung durch Figur 69 schematisch angedeutet wird, bestehen die Bäder aus Schieferplatten. Die Elektroden werden mit ihren Längsseiten in Holzleisten eingelegt und mit diesen zwischen die Längswände einer Zelle dicht hintereinander eingeklemmt, so daß sie nur um die Breite einer Holzleiste, d. h. um etwa 1 cm auseinanderstehen, wie es die umstehende Figur 70 anzeigt. Jede einzelne Zelle bekommt mehr als 100 solcher Elektroden. Die an einem Ende befindliche Kathode ist aus Kupfer,

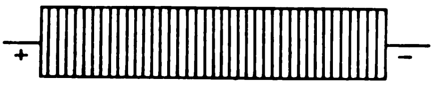
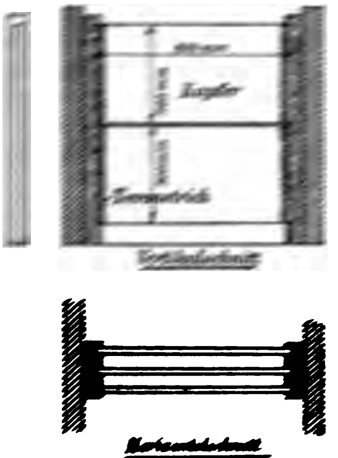


Fig. 69.

[1] Die gesamte zur Raffination von 1 Tonne Kupfer erforderliche Kraft ist hierdurch noch nicht gegeben, da zur Laugenbewegung und -erwärmung sowie zum mechanischen Transport der Anoden und Kathoden sowie endlich für deren Einschmelzen noch Kraft erfordert wird.

[illegible]



[illegible] dort geschehen, wodurch ein Teil der Ersparnis wieder [illegible] noch mehr dadurch der Fall, daß die Elektroden, um auf der [illegible] gleichmäßig angegriffen zu werden, nach dem Verlassen der [illegible] eine Walzenstrecke gesandt und gehämmert werden müssen. Da sie [illegible] schaltung nur auf einer Seite angegriffen werden, macht man sie erhebl (5 bis 8 mm) als beim Multiplensystem, so daß sie nach etwa zwei W braucht sind. Alsdann bleibt nur der vom Holzrahmen bedeckte Teil übrig das niedergeschlagene Kathodenkupfer leicht entfernt wird. Würde ein mäßiger Angriff der Anode erfolgen, so könnten einzelne, nachher sc Elektrolytkupfer entfernbare Teile derselben zurückbleiben, während a Stelle von der ursprünglichen Elektrode nicht mehr bedeckte Teile des kupfers zur Anode werden und wieder in Lösung gehen könnten. V man aber solche Störungen durch gute mechanische Vorarbeit an troden, so zeigt das Seriensystem manche Vorzüge, zumal es ohne arbeitet und fast alle auf Blankhalten der vielen Kontakte des Multip verwendete Arbeit zu ersparen gestattet. Trotzdem wird die Serienschal wegen der größeren Betriebserfahrung, welche erforderlich ist und we Anodenmaterial immer wieder anzupassen ist, nur auf der kleineren Zahl kanischen Werke angewendet, während der größere Teil derselben sowie päischen Kupferraffinerien nach dem Multiplensystem arbeiten.

Das Ergebnis der elektrolytischen Raffination ist Elektrol von hoher Reinheit, wie es folgende Analysen zeigen:

	I	II	III
Cu	99,9937 %	99,95 %	99,96 %
As	—	0,0012 %	0,0009 %
Sb	0,0008 %	0,0033 %	0,0023 %
Ag	0,0040 %	0,0003 %	0,0001 %.

ls zweites Produkt wird der die Edelmetalle des Rohkupfers enthaltende enschlamm gewonnen, dessen Zusammensetzung durch folgende Analysen izeichnet ist:

	I[1]	II[1]	III	IV
Cu	11,010 %	13,820 %	41,0 %	18,0 %
Ag	53,894 %	55,150 %	21,0 %	45,0 %
Au	0,296 %	0,198 %	0,05 %	0,114 %
Pb	0,910 %	2,070 %		
Bi	3,930 %	0,340 %		
Sb	6,250 %	2,440 %		
As	2,107 %	1,090 %		
Se	0,394 %	0,718 %		
Te	1,174 %	0,892 %		
SO_4	5,268 %	10,680 %		
H_2O	2,365 %	2,604 %		
Fe		0,800 %		

Von den hier angegebenen Materialien wurden Schlamm III und IV bei der gleichen Art der Elektrolyse erhalten, nur mit dem Unterschiede, daß node zu III unmittelbar vom Konverter kam, die zu IV aber zunächst noch erend geschmolzen und gepolt wurde, wodurch sie eine gleichmäßigere tur erhielt und gleichmäßiger, ohne starken Abfall, gelöst wurde. Die Strom- : bei der Gewinnung obiger Schlämme war stets eine hohe; bei der früher n europäischen Raffinerien allgemein üblichen, niedrigen Stromdichte dürfte Kupfergehalt stets erheblich über den bei I, II und IV herrschenden Werten ı.

Die Aufarbeitung des Anodenschlammes geschieht in der Weise, daß er Einblasen von erhitzter Luft mit Schwefelsäure 1 : 4 gekocht wird, bis da- ı *Cu*, *As*, *Bi* und *Sb* tunlichst gelöst sind. Die letzten Anteile von *Bi* und rerden zusammen mit *Pb* auf einem Treibherde verschlackt. Die zurück- enden Edelmetalle werden durch schmelzenden Salpeter von *Se* und *Te* it und gelangen dann in die elektrolytische Silberscheidung. Die als Neben- ıkt gewonnenen selensauren Salze finden in der Glasfabrikation reichlich endung, da die vom Selen dem Glase erteilte Rosafärbung sehr vollkommen ılementär mit dem Eisengrün ist und daher ein ausgezeichnetes Entfärbungs- l für Glas bildet. Für das in nicht unerheblichen Mengen als Nebenprodukt nnene Tellur hat sich eine Nutzanwendung allem Anschein nach noch nicht ıden.

Die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus seinen Lösungen r Anwendung unlöslicher Anoden ist vielfach versucht worden, doch mit beschränktem Erfolge. Nachdem die Versuche, Kupfersteine unmittel- als sich lösende Anode[2]) zu benutzen, gescheitert waren, gingen Siemens ılske dazu über, Kupferkies auszulaugen und der erhaltenen Lösung unter ndung von Kohlenanoden elektrolytisch ihren Kupfergehalt zu entziehen.

[1]) E. Keller, Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 778 (1897).
[2]) Über das Verhalten von Anoden aus Kupfersulfür s. J. Egli, Zeitschr. anorg. Ch. 30, 18 ; J. Bernfeld, Zeitschr. phys. Ch. 25, 46 (1898).

Das Verfahren[1]) war als das folgende gedacht: Der Kupferkies $3 Cu_2S$, Fe_2S_3 wird in feingepulvertem Zustande vorsichtig so weit abgeröstet, daß er aus Kupfersulfür und kaum löslichem Eisenoxyd besteht, und wird alsdann mittels einer stark sauren Lösung von Ferrisulfat ausgelaugt, wobei sich folgende Umsetzungen abspielen:

$$Cu_2 S + 2 Fe_2 (SO_4)_3 = 2 Cu SO_4 + 4 Fe SO_4 + S \; .$$

Die filtrierte Lösung wird in die Bäder gepumpt. Diese sind flache verbleite Holzkästen, in welchen die Elektroden horizontal liegen. Die Kathoden sind auf der unteren Seite von Brettern befestigte Kupferbleche. Die unter ihnen am Boden des Bades befindlichen Anoden bestehen aus einer Reihe von parallelen Kohlenstäben, welche an ihren Enden durch zwei Bleileisten zusammengehalten werden und den Strom zugeführt erhalten. Zwischen den Elektroden ist ein Diaphragma aus Juteleinwand ausgespannt. In solchem Bade wird an der Kathode der Elektrolyt entkupfert, während an der Anode das Ferrosulfat der Lösung zu Ferrisulfat oxydiert wird. Durch diesen Vorgang kommt es an der Anode nicht zur Sauerstoffentwicklung, und es wird so viel an Spannung gespart, daß die Badspannung bei 0,7 Volt zu halten ist. Da nun hierbei das für die Auslaugung erforderliche Ferrisulfat zurückgebildet ist, kann der Elektrolyt ohne weiteres zum Auslaugen neuen Erzes verwendet werden, er beschreibt also einen fortwährenden Kreislauf.

So sinnreich dies Verfahren, das auch im kleinen Maßstabe gut verlief, erdacht ist, so hat es sich doch nicht im Großbetriebe bewährt. Einerseits ist wohl kaum die Röstung glatt in der gedachten Weise durchzuführen, es kann auch Kupferoxyd entstehen, welches allmählich die Schwefelsäure neutralisiert und basisches Ferrisulfat fällt; vor allem aber sind die Arbeit des Auslaugens des Röstgutes und das Filtrieren des Schlammes Vorgänge, deren Geschwindigkeit keineswegs beliebig hoch gesteigert werden kann, sondern an ihre eigenen, bestimmten Gesetzmäßigkeiten gebunden ist. Für die Elektrolyse dagegen, welche mit konstanter Stromstärke durchzuführen ist, muß in jedem Augenblick ein bestimmtes Lösungsvolumen von immer gleicher Konzentration geliefert werden. Ist dies nicht der Fall, so entsteht an der Kathode unreines Kupfer oder Wasserstoff, und an der Anode wird Sauerstoff frei, zerstört die Anode, und die Badspannung steigt sehr erheblich. Die für das Verfahren kennzeichnende innige Verknüpfung zweier in ihren Gesetzen so verschiedenen Vorgänge wie der der Erzlaugerei und der Elektrolyse dürfte wesentlich seine Erfolglosigkeit im großen veranlaßt haben.

Das gleiche dürfte über ein Verfahren von Höpfner zu sagen sein. Hierbei wird beabsichtigt, Kupfersulfür mit Hilfe einer Kupferchlorid enthaltenden Kochsalzlösung aufzulösen: $2 \, Cu \, Cl_2 + Cu_2 \, S = 4 \, Cu \, Cl + S$; das entstandene Kupferchlorür wird durch das Chlornatrium in Gestalt eines komplexen Salzes in Lösung gehalten; diese wird durch Kupfer von einem kleinen Silbergehalt befreit, worauf durch Kalk andere fremde Metalle als Hydroxyde niedergeschlagen werden. Die Bäder sind durch ein Diaphragma in Kathoden- und Anodenraum geteilt. Der Elektrolyt durchfließt erst alle Kathodenabteile und gibt hier einen Teil seines Kupfers ab, und zwar, da dieses wesentlich in einwertiger Form vorhanden, auf eine bestimmte Stromstärke in etwa doppelt so großer Menge als aus Sulfatlösung[2]). In den Anodenabteilen wird das verbliebene Kupferchlorür in Kupferchlorid verwandelt und dadurch die Badspannung auf 0,8 Volt gehalten und dem Elektrolyten sein Lösungsvermögen für Kupfersulfür wieder erteilt. Es ist also auch hier an einen dauernden Kreislauf der Lösung zwischen Laugerei und Elektrolyse gedacht.

---

[1]) D. R. P. 42243, 48959 (1886). M. Thompson, Elektroch. Ind. 2, 225 (1904).

[2]) Über die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus Chlorid- bzw. Chlorürlösung s. A. Coehn und O. Lenz, Zeitschr. Elektroch. 2, 25 (1895) und J. Egli a. a. O. sowie u. S. 288.

Wenn auch nicht geleugnet werden darf, daß für bestimmte Verhältnisse ...lich durch langwierige und kostspielige Versuche die Arbeitsweise so orga... werden kann, daß auch solche Verfahren technisch lebensfähig werden, so ihnen doch eine größere Bedeutung nicht zukommen, da ihre Durchführbar...an das Zusammentreffen von allzuviel Bedingungen geknüpft ist. Unter ver...ten Verhältnissen, z. B. für neue Erze, werden diese Bedingungen stets durch ...che im großen wieder miteinander in Einklang zu bringen sein, womit ...mal neue mühselige und lange Vorarbeiten erforderlich sind.

Technisch viel günstiger liegen die Verhältnisse da, wo die Metallurgie so ... bestimmte Mengen kupferhaltiger Lösungen liefert. Solche Laugen können, ... sie Sulfat enthalten, mit Benutzung von Bleianoden ziemlich weitgehend ...olytisch auf Reinkupfer verarbeitet werden.

c) Silber.

Die elektrolytische Raffination des bei den verschiedenen metallur...en Prozessen oder aus dem Anodenschlamm der Kupferraffinerien gewonnenen ...s zu Feinsilber und goldhaltigem Anodenschlamm hat die früher zur Gold...scheidung benutzten Verfahren des Auslaugens des Silbers mittels starker ...efelsäure oder Salpetersäure fast vollständig verdrängt. Denn bei der Elektro... erhält man nicht wie dort Salze des Silbers sondern in sehr einfacher Weise ...ld reines Metall, ohne daß es des Aufwandes von Säuren bedarf.

Die aus der Theorie sich ergebenden Grundsätze für die elektrolytische Silber...ation sind leicht zu übersehen. Um einen verhältnismäßig billigen und gut...den Elektrolyten zu haben, welcher nicht zur Abscheidung schwer löslicher ... auf der Anode Anlaß gibt, ist man lediglich auf eine Silbernitratlösung an...esen, welche, um möglichst wenig Silber dauernd im Betriebe zu haben, tunlichst ...nnt anzuwenden ist und zur Verminderung ihres Widerstandes einen Zusatz Salpeter oder Salpetersäure erhalten kann. Aus solcher Lösung fällt das Silber ...adeln aus, welche schnell nach der Anode hinüberwachsen und Kurzschluß ...en, wenn sie nicht dauernd von der Kathode entfernt werden. Da sie hier... auf den Boden des Elektrolysiergefäßes fallen, darf kein Anodenschlamm von ... Anode ebenfalls auf den Boden des Bades gelangen. Es sind daher die ...den durch ein Diaphragma vom Kathodenraum getrennt zu halten. Die ...den enthalten außer Silber vor allem kleine Mengen Gold und Platin, welche ...g in den Schlamm gehen, und außerdem Kupfer, welches im Elektrolyten ...h ansammelt. Bei der Potentiallage

$$Ag/n\text{-}AgNO_3 \quad = -0{,}771 \text{ Volt}$$
$$Cu/n\text{-}Cu(NO_3)_2 = -0{,}308 \text{ Volt}$$

...n der Elektrolyt eine recht erhebliche Menge Kupfer gegenüber dem Silber ...nehmen, ohne daß dadurch die Anwendung einer hohen Stromdichte ausge...lossen wäre, wie sie durch das Erfordernis, eine bestimmte Menge des teuren ...denmaterials möglichst schnell aufzuarbeiten, bedingt wird.

Diese Grundsätze sind von Möbius zuerst erkannt und bei der von ihm ...chgebildeten Arbeitsweise benutzt worden, nach welcher zurzeit allgemein ge...beitet wird, in Deutschland in der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt ...d in der Norddeutschen Affinerie in Hamburg, wie in den nordamerikanischen ...berraffinerien.

Der hier benutzte Apparat[1]) ist der folgende: Als Bad dient ein langer, ...en geteerter Holzbottich, welcher durch eine Anzahl Querwände in einzelne

[1] Über einen anderen, ebenfalls von Möbius für die elektrolytische Silberraffination ...struierten Apparat, welcher sich aber auf die Dauer im Gebrauch als zu kompliziert erwies, F. Haber. Zeitschr. Elektroch. 9, 349 (1903) und L. Rostosky, Zeitschr. Elektroch. 11, 15 (05).

Abteilungen zerlegt wird. Diese bilden eine Reihe hintereinander geschalt Bäder; die Stromzuführungen laufen in ähnlicher Anordnung wie es bei der Kup raffinerie der Fall ist, auf den Längskanten der Bäder hin und tragen Querstan an denen abwechselnd Kathoden und Anoden aufgehängt werden. Figur 71 z einen Längsschnitt durch einen Badteil, Figur 72 einen Querschnitt vor ei Anodenreihe. Die Kathoden *K* bestehen aus dünnen Feinsilberblechen, wel schwach eingeölt werden, damit das Abstreichen der Silberkristalle leicht vonstat geht. Um dies zu bewirken, greifen über die Kathoden hölzerne Abstreicher etwa von der Gestalt von langarmigen Wäscheklammern, welche dauernd lang hin und her bewegt werden. Die abgestreiften Silberkristalle fallen auf ei hölzernen Siebboden *C*, welcher täglich herausgenommen und entleert wird.

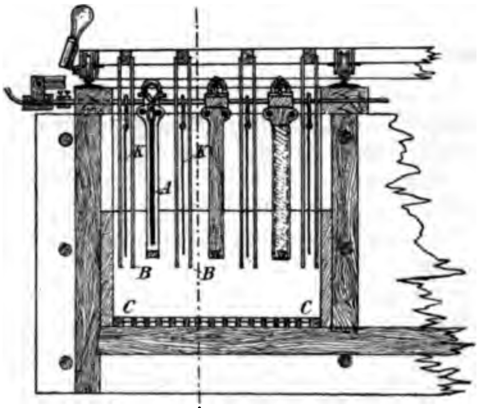


Fig. 71.

Fig. 72.

Als Anoden *A* dienen eine Anzahl etwa 1 cm starke Platten aus Rohsilb von ungefähr 95 % Feingehalt, welche von einem auf beiden Seiten mit Seg tuch überspannten Holzrahmen umgeben sind. In diesem sammelt sich d Anodenschlamm an und wird jedesmal beim Einsetzen neuer Anoden entfer

Als Elektrolyt dient eine 0,5 bis 1,0 % *Ag* enthaltende Silbernitratlösung m 0,1 bis 1,0 % freier Salpetersäure. Die Stromdichte an der Kathode beträ 0,025 Amp/qcm (250 Amp/qm), die Badspannung etwa 1,5 Volt. Im Laufe d Prozesses reichert sich Kupfer in der Lösung an; seine Menge kann auf 4 b 5 % *Cu* im Elektrolyten ansteigen, ohne daß bei der genannten Stromdichte u bei lebhaftem Hin- und Hergang der Rührer mehr als einige Hundertel-Proze Kupfer sich dem Feinsilber beigesellen. Immerhin hält man durch zeitweis Ersatz eines Teils des Elektrolyten durch reine Silberlösung den Elektrolyten a einem den Silbergehalt nicht wesentlich übersteigenden Kupfergehalt und (mäßigt, wenn dieser stärker wird, die Stromdichte auf 0,02 bis 0,015 Amp/qc

Ist der Elektrolyt anfangs eine einprozentige Silberlösung, so müßte, da d dem an der Anode sich lösenden Kupfer äquivalente Silbermenge an der Kath die Lösung verläßt, schon bei einem Kupfergehalt von $\frac{31,8}{107,9}$ % der Elektro silberfrei sein, wenn die kathodische Silberabscheidung mit theoretischer Stro ausbeute verliefe. Da nun tatsächlich das Kupfer ohne allzustarke Verminderu des Silbergehaltes der Lösung in ihr sich anreichert, müssen kleine Stromverlu an der Kathode eintreten, welche etwa gleich dem zur anodischen Kupferauflösu dienenden Stromanteile sind. Diese können durch eine gelinde Reduktion (zugeführten Salpetersäure bedingt sein. Damit würde sich die Angabe erklär daß man bei stärkerer Überhandnahme des Kupfers im Elektrolyten dies etwas Salpetersäure hinzuzufügen hat, welche an sich wohl keinen Einfluß

etwaigen Übergang von Kupfer in den Kathodenniederschlag ausüben kann. Der Anodenschlamm enthält neben unvermeidlichen Silberresten wesentlich und die Platinmetalle. Die ersteren entfernt man durch Kochen mit Salsäure, verarbeitet die dabei erhaltene Lösung auf Silbernitrat, schmilzt den stand und gießt ihn zu Anoden für die elektrolytische Goldraffination.

d) Gold.

Die elektrolytische Raffination des bei den vorbesprochenen Prozessen eibenden sowie des auf anderen Wegen gewonnenen Rohgoldes macht sich in der Weise bezahlt, daß, wie bei der Raffination des Kupfers und Silbers, barere Bestandteile im Anodenschlamm gewonnen werden. Denn das Gold unter den hier in Betracht kommenden Metallen das teuerste. Aber gerade alb wird es wesentlich nach seinem „Feingehalt", d. h. seinem Gehalt an Golde, bezahlt, und seine Verunreinigungen erscheinen dabei wertlos. Da doch zumeist aus recht wertvollem Material, aus Silber sowie aus Platin en ihm ähnlichen Metallen, bestehen, so macht die Goldraffination sich ch bezahlt, daß sie die Gewinnung dieser Edelmetalle gestattet. Mit Rücksauf den hohen Preis des Goldes muß, um den Prozeß lohnend zu machen, sverlust durch das Verweilen des Goldes in den Bädern möglichst vert, d. h. es muß mit großer Schnelligkeit, also hoher Stromdichte, gearbeitet n und mit möglichst geringem Goldgehalt des Elektrolyten.

Der Prozeß, dessen wissenschaftliche und technische Durcharbeitung von LWILL herrührt[1]), besteht darin, daß Rohgoldplatten in salzsaurer und heißer g von Goldchlorwasserstoffsäure anodisch gelöst werden und das Gold auf blechkathoden in kompakter Form niedergeschlagen wird. Das Gold, welches mal bei niederer Temperatur aus Chloridlösungen leicht als lockeres Pulver vom ome abgeschieden wird, wird um so dichter und fester, je höher der Goldgehalt Elektrolyten und die Temperatur bei gegebener Stromdichte sind, und je er diese, um so mehr müssen jene beiden gesteigert werden, um einen festen thodenniederschlag zu erzielen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß ein Gehalt 30 g Gold im Liter bei 0,1 Amp/qcm (1000 Amp/qm) bei etwa 70° für ielung eines guten Kathodenniederschlages ausreichend ist.

Sehr verwickelt liegen die Verhältnisse an einer Goldanode, und zwar ch zwei Richtungen: einerseits bezüglich der Möglichkeit des Auftretens freien lors an ihr, andererseits im Hinblick auf die Wertigkeit, mit der das Gold sich odisch löst.

Dient als Elektrolyt eine wässerige Lösung von reinem $AuCl_3$, so entsteht an r Anode wesentlich Sauerstoff, denn eine solche Lösung enthält, wie die Untersuchungen von W. HITTORF und H. SALKOWSKY[2]) ergaben, nach ihrer Leitfähigkeit d den Überführungserscheinungen die Säure H_2AuCl_3O, deren Anion $AuCl_3O''$ i der anodischen Entladung kein Chlor sondern Sauerstoff gibt. Auch in einer ng der Goldchlorwasserstoffsäure, deren Anionen $AuCl_4'$ nur mit wenig $Au^{\cdots}$ d Cl' im Gleichgewicht $AuCl_4' \rightleftarrows Au^{\cdots} + 4Cl'$ stehen, entsteht an der Anode chlich Sauerstoff, welcher sie wohl passiv macht (vgl. S. 223), so daß die gleichzeitige Entladung von Chlorionen zu freiem Chlor stattfindet. Dessen Auftreten n aber vollkommen vermieden werden, wenn man dem Elektrolyten einen Zusatz Salzsäure erteilt. Deren $H^{\cdot}$ vermindern die Dissoziation von $HAuCl_4$, also e Konzentration der $AuCl_4'$, während reichlich Cl' an der Anode zur Entdung verfügbar sind. Immerhin ist die Trägheit des Goldes zur Ionenbildung ch jetzt noch vorhanden und muß, je schneller, also bei je höherer Strom-

---

[1] Zeitschr. Elektroch. 4, 379, 402, 421 (1898); Elektroch. Ind. 2, 221 (1904). Vgl. TITTLE, Elektroch. Ind. 1, 157 (1903).

[2] Zeitschr. physik. Ch. 28, 546 (1899).

dichte, sie erfolgen soll, bei gegebenem Gehalt des Elektrolyten an frei säure durch Temperatursteigerung überwunden werden. Es gibt daher für Salzsäuregehalt und jede Temperatur des Bades eine Grenze der Strom oberhalb deren an der Anode freies Chlor entweicht. Die Erfahrung hat daß bei einem Salzsäuregehalt von etwa 3 % und bei 70° Stromdichte 0,1 bis 0,3 Amp/qcm zulässig sind, ohne daß Chlorentwicklung eintritt. Man also unter solchen Bedingungen die Elektrolyse bei 1000 Amp/qm beg ohne befürchten zu müssen, daß mit allmählichem Verbrauch der Anoden bei Verminderung ihrer Größe und dadurch bewirkten Steigerung der ano Stromdichte, an ihnen Chlor frei wird.

Bezüglich der Wertigkeit, mit welcher Gold anodisch sich löst, verhält dieses Metall, wie schon oben (S. 216) hervorgehoben, ganz analog dem K Aus dem Umstande, daß Gold in reiner Goldchlorwasserstoffsäure sich zu chlorid löst, und andererseits eine salzsaure Lösung von Aurochlorid unter abscheidung Aurichlorid bilden kann, ergibt sich, daß in einer mit Gold rührung befindlichen salzsauren Goldlösung das Gleichgewicht $3Au^{\cdot} \rightleftarrows Au^{\cdot\cdot\cdot}$ + besteht. Über eine genauere Kenntnis dieses Gleichgewichtes, wie wir sie fü Kupfersulfatlösungen haben, verfügen wir zwar zur Zeit noch nicht, doch man nach dem, was über die Beständigkeit der Lösungen von Goldchlorid Goldchlorür bekannt ist, sagen dürfen, daß in diesem Gleichgewicht das wertige Gold erheblich überwiegen dürfte. Dann ist auch hier, analog wie Kupfer in Kupfersulfat, das Potential $Au/Au^{\cdot\cdot\cdot}$ positiver als das Potential $Au/$ gleiche Konzentration der beiden Ionenarten vorausgesetzt. An einer in Aurilösung tauchenden Kathode wird daher der Strom zunächst so viel durch Reduktion von $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ bilden, bis das der an der Kathode herrsche $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration entsprechende Gleichgewicht erreicht ist, und dann we $Au^{\cdot}$ und $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ in diesem Mengenverhältnis gefällt bzw. die ersteren immer gebildet werden, so daß die Menge des an der Kathode niedergeschlage Goldes dieselbe ist, als würden hier nur $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ entladen (d. h. 2,450 g Gold 1 Amp/Std.). An der Anode aber, deren Potential bei höherer Stromdi verhältnismäßig stark negativ ist, wird mehr $Au^{\cdot}$ in die Lösung gehen, als dem $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Gehalt des Gesamtelektrolyten im Gleichgewicht sein kann. Kann die so anodisch entstandene Lösung, ohne daß in ihr das Gleichgewicht sich selbst einstellt, an die Kathode gelangen, so wird hier der Strom durch E ladung von $Au^{\cdot}$ das Gleichgewicht wiederherstellen, d. h. er wird mehr G niederschlagen, als er aus einer im Gleichgewicht befindlichen salzsauren Gol lösung fällen würde. Beim Kupfer waren es die Schnelligkeit, mit welcher ei mit Kuprosulfat übersättigte Lösung sich ins Gleichgewicht einstellt, sowie Oxydation des Kuprosulfats durch den Luftsauerstoff, welche ein erheblich Übergreifen der anodischen Nebenvorgänge in die Kathodenerscheinungen ve hinderten. Da das Goldchlorür luftbeständig ist, so fällt hier die letztere Wirku fort, und es wird dadurch auch eine Anreicherung des Goldchloridgehaltes i Elektrolyten auf Kosten von Salzsäure vermieden. Die freiwillige Goldabscheidu aus einer an Goldchlorür überreichen Lösung erleidet aber allem Anschein na leicht starke Verzögerungen. Wohlwill fand, daß eine von der Anode her reic lich mit Goldchlorür versehene Goldchloridlösung auf einem in sie eintauche den stromlosen Goldblech einen erheblichen Goldniederschlag verursachte. H also löste das Goldblech einen in der Lösung herrschenden metastabilen Zusta aus. Da dieser stets mehr oder weniger beständig ist, so erfolgt die Umlageru $3Au^{\cdot} \rightarrow Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2Au$ hier nicht allein dicht an der Anode, wie beim Kup sondern durch die ganze Flüssigkeit, und reichliche Mengen von $Au^{\cdot}$ gelan an die Kathode. Es tritt hier also das Gold mit einem um so höher scheinen Äquivalentgewicht auf, je mehr $Au^{\cdot}$ über die im Gleichgewicht herrschende K zentration hinaus in der Lösung geblieben ist. Da nun das an der Anode gen

en Potential sich einstellende Gleichgewicht von der $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration der ung bedingt ist, indem nach dem Massenwirkungsgesetz $\frac{(c_{Au^{\cdot}})^3}{c_{Au^{\cdot\cdot\cdot}}}$ für eine benmte Temperatur konstant sein muß, aber die $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration wiederum ı der Konzentration der freien Salzsäure abhängt, und ferner das Gleichgewicht $Au^{\cdot} \rightleftarrows Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$ aller Wahrscheinlichkeit nach, seine Einstellungsgeschwindigit aber sicher von der Temperatur beeinflußt ist, so folgt, daß das Gold unter echselnden Bedingungen mit recht verschiedenen Äquivalentgewichten an der node gelöst und an der Kathode niedergeschlagen werden kann.

Nach der Theorie muß, je negativer das Anodenpotential, also je höher die tromdichte ist, um so mehr $Au^{\cdot}$ dicht an der Anode im Elektrolyten entstehen. Hiermit im scheinbaren Widerspruch steht es, daß WOHLWILL fand, daß gerade bei hoher Stromdichte auf eine gegebene Strommenge am wenigsten Gold nodisch gelöst und kathodisch niedergeschlagen wird und auch am wenigsten Goldpulver sich sekundär aus der Lösung abscheidet. Es ergab sich z. B. für ine 30 g Au und 50 bzw. etwas mehr ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 im Liter enthaltende 65 bis 70° heiße Lösung

für die Stromdichte	Kathodenzunahme	Anodenabnahme
	für 1 Amp/Std.	
0,15 Amp/qcm	2,48 g	2,57 g
0,074 „	2,49 bis 2,56 g	2,77 bis 2,84 g
0,06 „	2,64 bis 2,90 g	3,1 bis 3,26 g.

Es folgt aber aus diesem Tatbestande nur, daß bei hoher Stromdichte weniger $Au^{\cdot}$ von der Anode fort in die Lösung gelangen als bei niederer. Diese verwickelten, denjenigen bei der Kupfersulfatelektrolyse ganz entsprechenden, Verhältnisse sind wohl auch hier dadurch hervorgerufen, daß metastabile Zustände um so schneller in das Gleichgewicht sich einstellen, je weiter sie von diesem entfernt sind, daß also gerade bei hoher Stromdichte die unmittelbar an der Anode entstandene, sehr $Au^{\cdot}$-reiche Lösung besonders nahe an der Anode sich von selbst erheblich entgolden muß. Das dicht auf der Anode abgeschiedene Gold kann dann mit anderem Golde wieder in Lösung gehen. Hiermit im Einklange steht es, daß an ganz glatter Anode, von welcher die zunächst entstandene goldreiche Lösung besonders schnell in den übrigen Elektrolyten gelangen kann, mehr $Au^{\cdot}$ in die Lösung übertritt, als unter sonst gleichen Umständen an bereits angefressener, rauher Anode.

Als Verunreinigungen der Rohgold-Anode[1]) kommen Silber, Blei, Platin, Palladium, Iridium, Rhodium und Ruthenium in Betracht. Das erstere geht dabei in Chlorid über und fällt in den Schlamm; damit dies geschieht, und nicht das Chlorsilber die Anode in dichter Schicht überzieht und deren Auflösung stört, darf die Anode nicht mehr als 5 % Silber enthalten. Das Blei geht als Chlorid in Lösung und wird durch zeitweisen Zusatz von Schwefelsäure als Sulfat ausgefällt. Platin und Palladium gehen mit dem Golde in Lösung, während die anderen Platinbegleiter im Anodenschlamm verbleiben. Jene beiden Metalle, von denen das Platin meist stark überwiegt und an der Kathode schwerer abgeschieden wird als das Gold, reichern sich im Elektrolyten allmählich an, während dieser an Goldgehalt verarmt. Hält man letzteren durch öfteres Nachtragen reiner Goldchlorwasserstoffsäure konstant, so kann das Platin auf das Doppelte des Goldgewichtes, also bis 50 bis 60 g in 1 Liter, das Palladium aber nur bis zu 5 g im Liter angereichert werden, ohne daß diese Metalle in das athodische Gold mit übergehen. Bei solcher Konzentration wird der Elektrolyt bgezogen und auf Platin bzw. auch auf Palladium verarbeitet, indem zunächst

---

[1]) D. R. P. 90276 u. 90446 (1896). S. a. Zeitschr. Elektroch. 3, 316 (1897).

das Gold durch Einleiten von schwefliger Säure, alsdann das Platin durch Fällen mit Salmiak als Platinsalmiak abgeschieden wird. Dem eingedampften Filtrat wird das Palladiumchlorür durch Ammoniak entzogen, und aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure als Palladosaminchlorid $Pd(NH_3)_2Cl_2$ gefällt.

Die Ausführung der Goldraffination geschieht auf nur kleinem Raume. Als Bäder dienen je nach der zu raffinierenden Goldmenge 10 bis 30 Liter fassende Porzellangefäße, welche in kupferne, durch Gas oder Dampf heizbare Wasserbäder eingebaut sind. Jedes dieser hintereinander geschalteten Bäder enthält mehrere unter sich parallel geschaltete Kathoden- und Anodenreihen. Die Stromzuführung geschieht, um die unter dem Einfluß auch schwach chlorhaltiger Dämpfe entstehenden, lästigen Auswitterungen von Kupfersalzen auf kupfernen Leitungen zu vermeiden, mittels silberner, mit einem dünnen und glatten Überzug von Chlorsilber sich umkleidender Leitungen, an denen als Anoden eine Anzahl etwa 5 × 12 qcm große, 4 bis 5 mm starke Platten aus Rohgold und dünne Feingoldbleche von etwa gleicher Oberfläche als Kathoden frei eingehängt werden. Der Elektrolyt ist der nach den oben erörterten Erfahrungen gewonnene, d. h. eine etwa 3 % freie Salzsäure enthaltende Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure mit 30 bis 40 g Gold im Liter. Man arbeitet bei 60 bis 70° und 1000 Amp/qm, wozu etwa 1 Volt Badspannung erforderlich ist. Die Bewegung des Elektrolyten geschieht mittels mehrerer, durch einen Elektromotor angetriebener gläserner Rührer oder durch Lufteinblasen.

Der Anodenschlamm, also Chlorsilber, Bleisulfat, Rhodium, Iridium, Ruthenium und vor allem das im ganzen Elektrolyten aus dem Goldchlorür sich abscheidende Goldpulver, welches etwa 10 % des gelösten Anodengoldes beträgt, fallen durch einen Siebboden auf den Grund der Bäder und sammeln sich hier an, bis sie entfernt und ihrerseits verarbeitet werden. Dazu führt man das Bleisulfat zunächst mittels Alkalikarbonat in Bleikarbonat über, zieht dieses mit Salpetersäure aus und erhitzt den Rückstand so weit, daß man das geschmolzene Chlorsilber von den Edelmetallen abgießen kann. Diese werden dann wieder zu neuen Anoden gegossen und in besonderen Bädern systematisch zu reinem Golde und immer goldärmerem Schlamm raffiniert, bis schließlich durch Extraktion desselben mit verdünntem Königswasser reichliche Mengen der Platinmetalle als Rückstand gewonnen werden können.

Das an der Kathode erhaltene Feingold hat einen Feingehalt von $^{998}/_{1000}$ bis $^{1000}/_{1000}$.

Die **Goldgewinnung mit unlöslichen Anoden** wird im kleineren Maßstabe betrieben bei der Abscheidung der geringen, meist nicht mehr als 0,1 % betragenden, im Platinerz vorhandenen Goldmengen, deren vollständige Gewinnung auf anderem Wege nicht tunlich ist. Der erste, auch das meiste Platin enthaltende, mittels Königswasser gewonnene Auszug des Erzes wird mit kleiner Stromdichte mehrere Tage zwischen Platinelektroden elektrolysiert, wobei sich sein Goldgehalt als braunes, leicht entfernbares Pulver vollständig auf den Kathoden niederschlägt.

In sehr großem Maßstabe findet die Elektrolyse Anwendung für die **Entgoldung der Goldcyanidlaugen**[1]), welche bei der Extraktion des Goldes aus den in Südafrika, Westaustralien und Nordamerika in großen Mengen, aber mit meist sehr geringem Goldgehalt (z. B. 10 bis 20 g *Au* in 1 Tonne Erz), vorkommenden Erzen erhalten werden. Bei ihrer Aufarbeitung[2]) werden diese in

---

[1]) S. a. M. von Uslar und G. Erlwein, Cyanidprozesse zur Goldgewinnung, Halle bei W. Knapp.

[2]) Der Beschreibung liegt zugrunde eine auf der Pariser Weltausstellung 1900 im Betrieb vorgeführte Versuchsanlage nach dem in Transvaal ausgeführten Verfahren von Siemens & Halske. Vergleiche Zeitschr. Elektroch. 7, 191 (1900). Vergleiche auch Butters, Electrochem. Ind. 2, 53; E. M. Hamilton, ebenda 2, 131; A. Dixon u. M. Torrente, ebenda 2, 215 (1904).

gepochtem Zustande durch Wasser zunächst über eine stark amalgamierte, wenig schräg liegende Kupferplatte hinweggeführt, welche die größeren Goldteilchen (etwa 50% des Goldgehalts) durch Bildung von Goldamalgam zurückhält. Das feinstverteilte Gold des Erzes aber entgeht der Amalgamation mangels genügender Berührung mit dem Quecksilber. Der von der Kupferplatte kommende Schlamm wird von einem schwach ansteigenden Bande ohne Ende erfaßt und weiter geführt: die schwereren Erzteile rollen von ihm herab und werden als sogenannte Concentrates, etwa 10% des Erzes, für sich aufgefangen, während der leichtere Schlamm in Sammelgefäße geführt wird. In diesen läßt man den schwereren Teil des Schlammes sich absetzen; die so gewonnenen Tailings bilden etwa die Hälfte des ganzen Erzes und führen etwa 25% seines Goldgehaltes. Die von den Tailings abfließende Trübe, welche noch etwa 12% des Erzes, die Slimes, mit 10% seines Goldgehaltes mitführt, wird abgezogen und für sich verarbeitet.

Diesen drei Fraktionen des Erzschlammes wird, wie W. v. SIEMENS feststellte, das Gold leicht mittels ganz verdünnter Cyankalilösung entzogen, welche gerade auf das durch seine allzufeine Verteilung der Amalgamation entgehende Gold ziemlich schnell einwirkt, während das dieser unterliegende Gold vom Cyankali nur langsam völlig gelöst werden würde. Die Auslaugung der Concentrates und der Tailings erfolgt bei dem wesentlich von SIEMENS & HALSKE durchgearbeiteten Verfahren in Filterbottichen mit einer 0,1 bis 0,05% *KCN* enthaltenden Lösung in einigen Wochen bzw. in 5 bis 7 Tagen, die der Slimes mit 0,01 prozentiger *KCN*-Lösung in wenigen Stunden in großen und tiefen Behältern, aus denen man das extrahierte Erz von der Lösung abdekantiert.

Der bei der Wechselwirkung von Gold und Cyankali sich abspielende Vorgang ist von G. BODLÄNDER[1] klargestellt, welcher nachwies, daß hierbei der Luftsauerstoff eine ausschlaggebende Rolle spielt:

$$2Au + 4K^{\cdot} + 4CN' + 2OH' + 2H^{\cdot} + O_2 = 2Au(CN)_2' + 4K^{\cdot} + 2OH' + H_2O_2,$$

und dabei, wie so oft bei der Oxydation von Metallen bei Gegenwart von Wasser, zunächst Wasserstoffperoxyd erzeugt. Dieses hilft seinerseits weiteres Gold aufzulösen:

$$2Au + 4K^{\cdot} + 4CN' + H_2O_2 = 2Au(CN)_2' + 4K^{\cdot} + 2OH' \quad .$$

Indem also das Gold als Kaliumgoldcyanür in Lösung geht, wird die Flüssigkeit entsprechend alkalisch. Die Geschwindigkeit der Cyanidlaugerei hängt von der Gegenwart genügender Sauerstoffmengen ab; es ist also während der Extraktion für gutes Durchlüften des Erzes und der Lösung zu sorgen. Auch kann man die Lösungsgeschwindigkeit vergrößern, wenn man der Lösung kleine Mengen von Oxydationsmitteln, wie Nitrobenzol, Ferricyankalium, oder, wie es sich bei gewissen australischen Erzen als sehr wirksam erwiesen hat, Bromcyan zusetzt. Dadurch sollen auch die von bloßem Cyankali nur schwer angreifbaren Goldtelluride, welche in manchen Erzen vorkommen, schnell zersetzt werden. Eine möglichste Beschleunigung der Lösungsprozesse ist noch deshalb wichtig, weil der in den Erzen nie fehlende Pyrit langsam vom Luftsauerstoff auch zu Ferrisulfat oxydiert wird, und dieses unter Erzeugung von Berliner Blau zu Cyanverlusten Anlaß gibt.

Die erhaltenen großen Mengen (etwa 80 cbm für 100 Tonnen tailings entsprechend 800 bis 1000 g *Au*) der Kaliumgoldcyanürlösung gelangen, nachdem sie ein Sandfilter durchflossen haben, zur Elektrolyse, welche wegen des sehr kleinen Goldgehaltes der Lösung mit ganz geringer Stromdichte, $3 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ Amp/qcm (0,3 bis 0,5 Amp/qm), zu betreiben ist. Auch bei dieser wird nur der größere Teil des Goldes in kurzer Zeit abgeschieden, während die letzten Anteile, wenn sie überhaupt abscheidbar sind, mit nur sehr geringer Stromausbeute unter

[1] Zeitschr. angew. Ch. 1896, 583.

lebhafter Wasserstoffentwicklung erhalten werden können. Man führt au völlige Entgoldung der Lösungen nicht durch, sondern leitet die letzteren, dem sie des größten Teiles, bis 90 %, ihres Goldgehaltes beraubt sind, Ergänzung der während der Elektrolyse an der Anode eingetretenen Cyan wieder auf neu auszulaugende Erzteile.

Die Elektrolysiergefäße sind lange, rechteckige Tröge aus Eisen, durch doppelte Zwischenwände in eine Anzahl Abteilungen zerlegt sind. den Doppelzwischenwänden steht die eine auf dem Boden des Troges und nur bis unter das Niveau der Lauge, die andere überragt dieses, ende über dem Badboden. Der Elektrolyt wird in die erste Abteilung so ein daß er von unten in ihr aufsteigt. Er fließt dann über die erste Schei nach unten und steigt unter der zweiten im nächsten Abteil wieder emp durchströmt so auf- und absteigend in 24 Stunden das ganze Bad. A Rändern der aus den Bädern herausragenden Zwischenwände liegen, paral Längsachse des Bades, die die Elektroden tragenden Stromzuführungen; in Bade sind alle Kathoden und Anoden unter sich parallel geschaltet, die spannung beträgt 1,75 bis 2,0 Volt. Als Kathoden hängen eine große Zahl spiralig gewundene Bleibleche im Bade, als Anoden dienen in den Anlage Siemens & Halske Eisenbleche, welche infolge der Bildung von Berliner einer langsamen Zerstörung anheimfallen; in Nordamerika haben sich A aus Acheson-Graphit und auch Bleisuperoxydanoden gut bewährt. Alle M werden die Kathoden, auf denen das Gold sich fest abscheidet, aus dem entfernt und durch neue ersetzt. Für das Festhalten des Goldes an den Kath ist es unerläßlich, daß keinerlei suspendierte Stoffe im Elektrolyten sich bef da, wenn solche vorhanden, stets Teile von ihnen auf der Kathode sich ni schlagen und lockere Goldabscheidung veranlassen. Von diesen Bädern be sich hintereinander geschaltet so viele, daß sie zusammen die Tagesprod an Cyanidlauge aufnehmen können und zwar so, daß jedes Bad für sich fü Lösung enthält und die entgoldete an Sammelbassins abgibt.

Die mit Gold bedeckten Kathoden werden eingeschmolzen und einem Tr prozeß unterworfen, wobei ein aus 85 bis 90 % Gold, im übrigen aus Silber u kleinen Mengen Blei bestehendes Rohgold gewonnen wird, welches — bei ei 5 % überschreitenden Silbergehalt nach Zusammenschmelzen mit anderweitig wonnenem reineren Golde — zur Raffination geht, während aus der erhalte Bleiglätte das Blei für die Kathoden zurückgewonnen wird.

e) Zinn.

In der Metallurgie des Zinns spielt die Elektrolyse eine wichtige Rolle der **Entzinnung von Weißblechabfällen.**[1] Werden diese, ein an sich w loses, in großen Mengen bei der Weißblechverarbeitung abfallendes Material Natronlauge zu Anoden gemacht, so wird der 2 bis 3 % ihres Gewichts betrag Zinngehalt gelöst und vom Strome an der Kathode wieder niedergeschla während das Eisen seine Passivität betätigt und in entzinntem Zustande, dadurch wieder verwertbar geworden, zurückbleibt. Es handelt sich also um ökonomisch sehr wichtiges Verfahren; in seiner Durcharbeitung sind Th. H. Goldschmidt führend vorangegangen, deren Fabrik in Essen zur Zeit a jährlich etwa 13000 Tonnen Weißblechabfälle verarbeitet.

Über die wissenschaftlichen Grundlagen des Verfahrens besitzen wir i keine eingehende Mitteilung. Nach der oben (S. 217) gegebenen allgeme Theorie ersahen wir, daß an der Anode Zinn gegenüber Alkalilauge vierw also als Stannat Na_2SnO_3, in Lösung geht. In ihr sind Zinnionen nur ins

---

[1] H. Mennicke, Zeitschr. Elektroch. 8, 315, 357, 381, insbes. 387—390 (1902). auch ebenda 8, 33.

halten, als es das Gleichgewicht $SnO_3'' + 3H_2O \rightleftarrows Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6OH'$ erlaubt, h. in sehr geringer Menge. Immerhin dürfte deren Konzentration erheblich ößer sein als die der $H^{\cdot}$ in der alkalischen Lösung, das Zinn also vom Strome hon bei mäßigem Zinngehalt der Lösung mit guter Stromausbeute elektrotisch fällbar sein. Es scheidet sich an der Kathode kristallisch bis schwammig b, und zwar je höher die Temperatur ist, um so dichter. Genaueres über alle iese Dinge ist bisher nicht bekannt geworden. An der Anode bietet das eißblech dem Strome zunächst ziemlich reines Zinn, das sich leicht löst; an er Grenzfläche mit dem Eisen aber bildet das Zinn mit diesem eine Legierung, ohl auch eine Verbindung. Aus dieser läßt sich das Zinn schwerer entfernen; s ist möglich, daß dabei auch Eisen als Ferrit in die Lauge übergeht, bzw. ckeres, leicht abfallendes Eisen oder Eisenoxyd auf der Anode bleibt. Ist iese vom Zinn befreit, so muß an ihr unter Spannungsanstieg gasförmiger auerstoff auftreten; ob dies schon bei teilweiser Entzinnung der Fall ist, ist icht bekannt, ebensowenig inwiefern die Voraussicht der Theorie erfüllt ist, daß Temperatursteigerung durch ihre reaktionsbeschleunigende Wirkung den Zeitpunkt inausschieben sollte, in welchem eine bestimmte Stromstärke an der Anode icht mehr lediglich Zinn löst, sondern auch Sauerstoff entwickelt. Von Verreinigungen des Weißblechs kommt für die Elektrolyse vor allem Blei (von den Lötstellen) in Betracht, welches als Plumbit in Lösung geht und zur Bleiabscheidung an der Kathode führt.

Zur Ausführung des Verfahrens dienen eiserne Kästen, welche unmittelbar als Kathoden dienen. In ihnen hängen auf den über das Bad laufenden Anodenleitungen Körbe aus starkem Eisendrahtgeflecht, in welche die Weißblechabfälle eingepackt und in welchem diese während der Arbeit gelegentlich mit Hilfe eiserner Gabeln aufgelockert werden. Die Form der Körbe ist der gleichmäßigen Stromverteilung wegen möglichst ähnlich dem äußeren Gefäß; sie dürfen $^3/_5$ des Badvolumens einnehmen. Als Elektrolyt dient eine anfangs etwa 10prozentige Natronlauge, welche 70° warm gehalten wird, die Badspannung beträgt 1,5 Volt. Die nötige Bewegung wird dem Elektrolyten dadurch erteilt, daß man ihn dauernd die Bäder durchfließen läßt. Dabei wird anfangs an der Kathode wesentlich Wasserstoff entwickelt, während an der Anode Zinn sich löst; dadurch reichert sich der Elektrolyt so lange an zinnsaurem Salz an, bis der Strom aus der Lösung ebensoviel Zinn an der Kathode niederschlägt, wie er an der Anode löst; dies geschieht für die von der Technik benutzte Stromdichte z. B. bei einem Gehalt von etwa 3% SnO_2. Bei der lebhaften Berührung mit der Luft geht daneben in der Lösung ein Teil des Natronhydrats in Karbonat über. Da bei allzustarkem Vorwiegen desselben leicht etwas Zinnsäure sich abscheidet, wird dem Elektrolyten in den Vorratsbehältern, in welche er von Zeit zu Zeit zur Wiederanwärmung zurückgelangt, neben dem verdampften Wasser etwas Natronhydrat zugeführt. Dadurch würde schließlich auf Kosten von Ätznatron eine sehr karbonatreiche Lösung entstehen, wenn man nicht von Zeit zu Zeit den Elektrolyten regenerierte. Zu diesem Zweck wird er mit Kohlensäure gesättigt; dadurch fällt das vorhandene Zinnoxydhydrat als sehr gut verwertbares Nebenprodukt aus; es wird abfiltriert, während das Filtrat mittels Kalk wieder kaustiziert wird und als frischer Elektrolyt in den Betrieb zurückkehrt. Das an der Kathode ausfallende Zinn ist wesentlich durch Blei chemisch verunreinigt, soweit es aber am Boden des Bades abgeschieden wird, durch abfallenden Anodenschlamm, also wesentlich durch Eisen, auch mechanisch verunreinigt. Es wird von Zeit zu Zeit nach Abstellen des betreffenden Bades entfernt und erscheint teils in zusammenhängender Form, teils als Schwamm; es wird zunächst eingeschmolzen, der Schwamm nach voraufgehender Pressung. Dieses rohe Elektrolytzinn enthält z. B. 2,37% *Pb*, 0,09% *Cu*, 2,17% *Fe*. Zu seiner Reinigung wird es in der gewöhnlichen Weise mit Koks und schlackenbildenden Stoffen verhüttet; ein Reinelektrolytzinn enthielt dann z. B. 1,09% *Pb*, 0,05% *Cu*,

0,12 % *Fe*, ist also nicht reiner, aber auch nicht unreiner als das gewöhnlic seinen Erzen gewonnene Zinn. Dank der feinen Verteilung des frisch au Bädern kommenden Elektrolytzinns ist dieses bei hinreichender Reinheit au sehr bequemes Ausgangsmaterial zur Herstellung von Zinnsalzen.

f) Blei.

Die metallurgische Gewinnung des Bleis aus seinen Erzen reiht sich, Einfachheit und Ausbeute anlangt, dem Verfahren zur Eisengewinnung a dürfte hier kein Feld zur erfolgreichen Betätigung der Elektrolyse sein, d die Metallgewinnung nie so billig erlaubt, als wenn diese unmittelbar im flüssigen Zustande durch Kohle aus den Erzen erfolgt. Dagegen bietet sic die elektrolytische Raffination des Werkbleis dadurch eine erfo sprechende Möglichkeit, daß diese eine sehr leichte Gewinnung eines be meist gebräuchlichen metallurgischen Verfahren im Blei stets verbleibe Wismutgehalts gestattet und damit nicht nur dieses verhältnismäßig teuere M sondern auch ein Blei liefert, welches im Gegensatz zu wismuthaltigem Ble Darstellung von Bleifarben benutzbar ist.

Die Schwierigkeit, daß wegen der großen Schwerlöslichkeit von Blei und Bleichlorid die Anwendung der gewöhnlichen billigen Elektrolyten hier geschlossen ist, und aus den anderen üblicherweise benutzten Bleilösungen Metall meist[1] in den zu Kurzschlüssen leicht Anlaß gebenden Nadeln Blättern vom Strome abgeschieden wird, hat der Amerikaner A. G. Betts[2]) in glücklicher Weise dadurch zu beseitigen gewußt, daß er sich einer Lösung Bleis in Kieselfluorwasserstoffsäure bediente. Das Bleisilikofluorid $PbSiFl_6$, 4 ist ein leicht lösliches Salz, der Elektrolyt ist mit Hilfe von Quarz und F säure sehr billig herstellbar, und das Blei scheidet sich aus ihm an der Kathode schön dichter, glatter Form in beliebig dicken Schichten ab, nur an den Rän zeigt es Neigung, knospig bis nadlig auszuwachsen, doch kann auch dies d einen kleinen Gelatinezusatz von 0,01 % zum Elektrolyten gänzlich ausgeschlo werden. Die Gelatine betätigt hier die an ihr wie an vielen anderen organis Kolloiden beobachtete Fähigkeit (S. 203), elektrolytischen Metallniederschlägen sehr feinkörniges Gefüge zu erteilen. In kieselfluorwasserstoffsaure Lösung ents eine Bleianode ausschließlich zweiwertige Blei-Ionen[3]), so daß die elektrolyti Übertragung des Bleis in denkbar einfachster Weise sich vollzieht. Die Meta welche edler sind als das Blei, vor allem Kupfer, Antimon, Wismut und Sil bleiben, wenn die Stromdichte nicht allzu hoch, höchstens 0,01 Amp/qcm vollständig im Anodenschlamm zurück, während Zink, Eisen, Nickel in Lö gehen und in dieser verbleiben. Da ihre Menge im Werkblei außerordent klein ist, wird durch ihren Übertritt in den Elektrolyten dessen Bleigehalt so langsam vermindert, daß derselbe Elektrolyt sehr lange ohne Störung ben werden kann. Eine viel stärkere, freilich ebenfalls nur ganz allmähliche Verminde rung erfährt der Bleigehalt dadurch, daß in den Poren des Anodenschlamm neutrale Bleisilikofluoridlösung durch weiter sich auflösendes Blei basisch wi und dabei Hydrolyse unter Abscheidung von Bleifluorid und Kieselsäure erleidet

$$PbSiFl_6 + 2H_2O \rightleftarrows PbFl_2 + SiO_2 + 4HFl \quad .$$

Das Verfahren von Betts wird in Nordamerika technisch betrieben. De Elektrolyten gewinnt man dadurch, daß 35prozentige Flußsäure durch fei gemahlenen Quarz filtriert und so in Kieselfluorwasserstoffsäure verwandelt wir

---

[1]) Über Herstellung dichten Bleis aus Nitratlösungen vgl. L. Glaser, Zeitschr. Elektroc 7, 365, 381 (1900).

[2]) S. Zeitschr. Elektroch. 9, 23 u. 390—392 (1903); Electrochem. Ind. 1, 407 (190 Vgl. auch H. Senn, Zeitschr. Elektroch. 11, 229 (1905).

[3]) K. Elbs und R. Nübling, Zeitschr. Elektroch. 9, 781 (1903).

satz von Bleikarbonat gibt die in der Lösung noch vorhandene Flußsäure liches Bleifluorid; weiteres Bleikarbonat aber löst sich zu Silikofluorid auf, d dabei eine geringe Abscheidung von Bleifluorid und Kieselsäure infolge Hydrolyse stattfindet. Man benutzt eine Lösung, welche anfangs im Liter neben is 100 g freier Kieselfluorwasserstoffsäure etwa 60 bis 90 g Blei als Siliko-d enthält; es können auch erhebliche Schwankungen in der Zusammensetzung Elektrolyten eintreten, ohne daß dies für die Form des Kathodenniederschlages Belang wäre. Die Anoden aus Werkblei werden so gegossen, daß sie an oberen Rande Fahnen haben, mit denen sie auf den Badrändern aufliegen, ach im übrigen ist die Anordnung des Betriebes ganz die bei der Multiplen-ung der Kupferraffinerie gebräuchliche. Ein wichtiger Unterschied gegen e ist es, daß der Anodenschlamm hier ganz fest auf den Anodenresten t und mit diesen aus dem Bade entfernt werden kann, daß also keine Ent-g der Bäder zu seiner Gewinnung erforderlich ist. Man arbeitet mit 0,36 Volt Badspannung bei einer Stromdichte von 0,009 bis 0,01 Amp/qcm und gewöhnlicher Temperatur und läßt den Elektrolyten dauernd die Bäder durch-en. Der Erfolg des Verfahrens wird durch folgende Analysen belegt:

	Cu	*Bi*	*As*	*Sb*	*Ag*	*Au*	*Pb*
lei I . . .	0,75	1,22	0,936	0,683	1,1	0,005	95,31 %
blei . . .	0,0027	0,0037	Spur	nichts	0,010	nichts	
lei II . .	1,40	0,14	7,4	4,0	0,64	—	87,14
blei . . .	0,0010	0,0022	0,0025	0,0017	—		
enschlamm .	9,3	0,52	44,58	25,32	4,7	—	10,3[1])

Eine wichtige technische Anwendung finden Bleilegierungen bei der Trennung Platin und Iridium nach DEVILLE und DEBRAY. Hierbei wird das Platiniridium der 10fachen Bleimenge zusammengeschmolzen. Die dabei erhaltene Legie-wird erst mit verdünnter Salpetersäure des allergrößten Teils ihres Blei-s beraubt, und der Rückstand dann mit verdünntem Königswasser behandelt. ei geht Platin in Lösung, während Iridium, gegebenenfalls mit dem Ruthe-n und etwas Eisen, in Kristallen vollständig zurückbleibt. Das angewandte wird hierbei also wesentlich als gelöstes Nitrat zurückgewonnen; eine elektro-che Raffination der Legierung würde aber das Blei als Metall zurückliefern. t man aus der Bleiplatiniridiumlegierung Anodenplatten her, so läßt sich nach Verfahren von BETTS in der Tat ein erheblicher Teil des Bleis durch elektro-che Übertragung wiedergewinnen. Im Anodenschlamm bleibt aber das Platin die kristalline Verbindung $PtPb_2$ zurück, welcher das Blei durch die Elektrolyse t weiter entzogen werden kann, welche also, wenn die Legierung etwa 10% *Pt* hielt, noch etwa 22% des ursprünglich angewandten Bleis zurückhält[2]). Nur Behandlung mit Salpetersäure gibt die Verbindung $PtPb_2$ den weitaus größten l ihres Bleigehaltes ab. Die Anwendung der elektrolytischen Raffination könnte o nicht völlig, wohl aber in einem erheblichen Maße hier die Anwendung r Salpetersäure ersparen und die unmittelbare Rückgewinnung eines beträcht-chen Teils des aufgewendeten Bleis erlauben.

g) Nickel.[3])

Der Umstand, daß in der Metallurgie des Nickels häufig wässerige Lösungen r Salze dieses Metalles erhalten werden, läßt zusammen mit der Tatsache, aß der Strom so leicht das Nickel abzuscheiden vermag, die Elektrolyse bei r technischen Nickelgewinnung als wertvolles Hilfsmittel erscheinen.

[1]) Über ein Verfahren der Aufarbeitung silber- und antimonreichen Anodenschlamms s. G. BETTS, Elektroch. Ind. 3, 141 (1905).

[2]) H. SENN a. a. O.

[3]) Vgl. W. BORCHERS, Elektro-Metallurgie des Nickels, Halle bei W. KNAPP; ferner itschr. Elektroch. 10. 821 (1904).

Für die elektrolytische Abscheidung des Nickels im großen kommen Gesichtspunkte vor allem in Betracht: das bei gewöhnlicher Temperatur Sulfat- oder Chloridlösung, den allein für die technische Nickelelektrolyt Frage kommenden Elektrolyten, vom Strome niedergeschlagene Nickel nei (S. 251) in hohem Grade dazu, von der Unterlage in dünnen Schichten blättern. In der Anwendung höherer Badtemperatnr lernten wir aber ein faches Mittel zur Hebung dieses Übelstandes kennen; der Elektrolyt muß Erzielung guter, zusammenhängender Nickelniederschläge mindestens 50°, besten 60 bis 70° heiß sein. Dann erhält man bei guter Bewegung der 30 g Nickel (= 145 g $NiSO_4, 7H_2O$ oder 121 g $NiCl_2, 6H_2O$) oder meh 1 Liter enthaltenden Lösung und mit Stromdichten von 0,01 bis 0,02 Amp an der Kathode sehr schön silberhelle, glatte Nickelniederschläge von sol Dichtigkeit und Zähigkeit, daß sie unmittelbar zu Blechen ausgewalzt we können, eine bei der hohen Schwerschmelzbarkeit des Nickels sehr wichtige Ei schaft des Elektrolytnickels.

In zweiter Hinsicht ist zu erwägen, daß das Nickel elektropositiver ist der Wasserstoff, und daß dessen Abscheidung neben Nickel auch bei höh Stromdichte keine hohe Überspannung zu erfordern scheint; es wird de Nickel aus etwas stärker saurer Lösung mit nur geringer Stromausbeute gar nicht mehr abgeschieden. Für die elektrolytische Nickelgewinnung also der Elektrolyt nur ganz geringe Mengen freier Schwefelsäure oder Salz enthalten, welche freilich zur Erzielung rein metallischer, oxydfreier Nic niederschläge auch nicht ganz fehlen dürfen. Selbstverständlich müssen alle Metalle, welche negativer sind als Nickel, vor dessen Abscheidung aus Lösung entfernt werden. Die dem Nickel chemisch und elektrochemisch nahe stehenden Metalle Eisen und Kobalt werden vom Strome stets mit d Nickel niedergeschlagen, und zwar, ohne daß dadurch die mechanischen Eig schaften des Elektrolytnickels wesentlich gestört würden, es sei denn, daß zu von Eisen sehr erhebliche Mengen in dasselbe übergehen. Diese bewirken in der Hitze ein Abblättern des Kathodenniederschlages, da das Eisen verhält mäßig reichlicher, als es in der Lösung vorhanden ist, mit dem Nickel nied geschlagen wird[1]), die aufeinanderfolgenden Schichten desselben also imm eisenärmer werden, und dadurch auch verschiedene mechanische Beschaffenh besitzen. Praktisch kommen größere Eisengehalte des Elektrolyten nicht vor, das Eisen sehr weitgehend rein metallurgisch aus dem Rohnickel entfernt wi Der verbleibende Rest des Eisens wird aus der Nickellösung aber fast g entfernt, wenn diese zur Gewinnung des für die Blaufarbenbereitung so wertvoll Kobalts z. B. mit etwas Chlorkalklösung partiell gefällt wird, wodurch Fe_2O_3 u Co_2O_3 sich zuerst abscheiden.

Eine elektrolytische Raffination des auf metallurgischem Wege erzielten Ro nickels ist unter Anwendung von heißem Nickelsulfatlösungen zeitweilig in No amerika in Betrieb gewesen. Sie liefert ein von *Si* und *S* freies, dagegen (durch elektrische Endosmose der Oxydationsprodukte des zunächst in den Anod schlamm gehenden Kohlenstoffs) immer noch etwas kohlenstoffhaltiges Nickel u gestattet, die kleinen Mengen Platin und Palladium, welche neben etwas Silb und Gold im anodischen Nickel vom Erz her vorkommen, zu gewinnen. Die g gossenen Nickelanoden aber zerfallen sehr leicht, ehe sie völlig verbraucht sin so daß immer sehr erhebliche Anteile, bis 50%, derselben wieder eingeschmolz werden müssen. Da dies bei dem hohen Schmelzpunkt des Nickels sehr teu ist, wurde diese Arbeitsweise wieder aufgegeben[2]).

Mit gutem Erfolge wird dagegen die elektrolytische Nickelabscheidung m unlöslichen Anoden, also aus gegebenen Nickellösungen betrieben. Dabei benut

[1]) F. Foerster, Zeitschr. Elektroch. 4, 160 (1897).
[2]) Vgl. F. Haber, Zeitschr. Elektroch. 9, 394 (1903).

den Strom auch zur Abscheidung der größten Menge des in den Erzen vorkommenden Kupfers vom Nickel. Es kommen hier zwei Möglichkeiten tracht: Seit lange werden in Deutschland kupferhaltige Nickelerze in der verarbeitet, daß man durch Konzentrationsschmelzen einen Teil des Kupfers dem gesamten Nickel- und Kobaltgehalt in der sogenannten „Speise" abdet, diese wird dann so abgeröstet, daß die Sulfate dieser Metalle entstehen. Elektrolyse derartiger Lösungen wird dem Vernehmen nach schon seit Jahren hreren Orten erfolgreich betrieben: das dabei befolgte Verfahren wird gegehalten; grundsätzlich dürfte es sich nicht von der im folgenden für Chloridgen zu beschreibenden Arbeitsweise unterscheiden, abgesehen von dem Ume, daß hier auch die elektrolytische Fällung des Kupfers unter Benutzung cher Anoden zu geschehen hat. Als solche kommen für die in Frage den Sulfatlösungen natürlich Bleisuperoxydanoden in Betracht, und die an bei der Nickelabscheidung frei werdende Schwefelsäure muß mit Nickelindungen, wie Hydroxyd oder Karbonat, immer neutralisiert und dadurch Nickellösung regeneriert werden.

Eine zweite Möglichkeit für elektrolytische Aufarbeitung von Kupfer und l enthaltenden Konzentrationssteinen ergibt sich dadurch, daß man solche telbar im Konverter zu Metall verblasen kann. Dies besonders in Nordka mit den etwa gleiche Mengen Kupfer und Nickel enthaltenden kanadischen erzen betriebene Verfahren ergibt z. B. ein Rohmaterial von 54,3% *Cu*, 8% *Ni*, im übrigen aus Schwefel und weniger als 1% *Fe* bestehend. Dieses ann als lösliche Anode benutzt werden, wenn man von einem Kupfer entden Elektrolyten ausgeht. Alsdann scheidet der Strom an der Kathode zunächst Kupfer ab, während an der Anode Nickel und Kupfer sich lösen[1]). Dadurch hiebt sich in der Lösung fortwährend das Konzentrationsverhältnis $\frac{Ni}{Cu}$ zuten des Nickels. Die Möglichkeit, reines Kupfer aus der Lösung zu erhalten, ht um so länger, je mehr man mit abnehmender Kupferkonzentration die dichte vermindert. Eine völlige Entkupferung der Lösung wird durch Elektroökonomisch bisher nicht erreicht und geschieht auf chemischem Wege h Schwefelwasserstoff. Es resultiert schließlich nach chemischer Abscheidung Eisen- und Kobaltoxyd eine reine Nickellösung, welche mit unlöslichen den zu elektrolysieren ist. Da in diesem Falle ein Teil der Nickel-Kupfergierung zur Herstellung des Elektrolyten dienen muß, dies aber nicht mittels efelsäure, leicht aber mit Hilfe von Chlor erreicht wird, so handelt es sich um Elektrolyse von Chloridlösungen, also mit Kohlenanoden. Es hat sich get, daß diese von den Nickelkathoden stets durch Diaphragmen zu trennen d, damit einerseits das gelöste oder entweichende Chlor nicht das Kathodenrial angreift, andererseits er Abfall der Anodenkohlen oder deren Oxydationskte nicht in das Elektrolytnickel gelangen.

Von dieser Arbeitsweise, um deren technische Durchbildung insbesonders Höpfner[2]) sich viel aber scheinbar nur mit teilweisem Erfolge bemüht hat, ist die führungsform, in welcher sie von D. H. Browne bei der Canadian Copper Co. ökonomischem Erfolge in Betrieb gesetzt wurde, durch F. Haber[3]) etwas genauer kannt geworden. Es wird die rohe Kupfernickellegierung der oben angegebenen mmensetzung teils zu Anoden gegossen, teils in granuliertem Zustande zur stellung des Elektrolyten benutzt. Dieselbe geschieht in einem Turme, in lchen von unten Chlor, von oben eine starke Chlornatriumlösung eingeführt rd: beide erzeugen eine Lösung von Kupferchlorür und Nickelchlorid, in welcher

[1] Vgl. B. Neumann, Zeitschr. Elektroch. 4, 317 (1897).
[2] Vgl. Zeitschr. Elektroch. 8, 138, (1902); Elektroch. Ind. 1, 542, 568 (1903).
[3] Zeitschr. Elektroch. 9, 392—398 (1903).

etwa gleichviel von beiden Metallen vorhanden ist; das Chlornatrium hält d. Komplexbildung das sonst sehr schwer lösliche Kupferchlorür in Lösung. Strom scheidet aus dieser Lösung gegenüber den aus der Legierung bestehe Anoden bei einer Spannung von etwa 0,3 Volt Kupfer in zusammenhänge freilich nicht sehr dichter Form ab, und zwar, da der Elektrolyt $Cu^{\cdot}$ enthält, doppelt soviel als in der gleichen Zeit aus Sulfatlösungen, nämlich 2 bis 2 für 1 Amp/Std. Daß der theoretische Wert, 2,36 g Cu, nicht ganz erreicht rührt daher, daß schon ein kleiner Gehalt an Kupferchlorid die Stromausbeute mindert, indem dieses zu Chlorür reduziert wird. Wenn wir schon oben (S. 256 der Theorie der Kupfersulfatelektrolyse sahen, daß die Arbeit zur Reduktion $Cu^{\cdot\cdot}$ zu $Cu^{\cdot}$ zunächst die leichtere ist gegenüber der zur völligen Entladung $Cu^{\cdot\cdot}$ zu Cu, so spielt hier jener Vorgang eine noch viel größere Rolle, da Komplexbildung durch Chlornatrium die $Cu^{\cdot}$-Konzentration so klein hält, daß Gleichgewicht $2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ auch bei geringerer $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration kaum reicht wird. Je niedriger also die Stromdichte, um so mehr wird auch ein kl. $Cu^{\cdot\cdot}$-Gehalt die kathodische Stromwirkung auf die $Cu^{\cdot}$-Bildung beschränken.

Mit welcher Stromdichte das Kupfer tatsächlich niedergeschlagen wird, ebensowenig bekannt, wie bis zu welchem Kupfergehalte der Lösung die elek lytische Kupferabscheidung sich noch als lohnend erwiesen hat. Der Rest Kupfers wird dem aus den Kupferbädern abfließenden Elektrolyten durch Schw natrium entzogen, eine kleine Menge von Natronlauge, unterstützt von Chlor, fällt Eisenhydroxyd und auch vorhandenes Kobalt als Hydroxyde; die so reinigte, Nickelchlorid und Natriumchlorid enthaltende Lösung wird so weit gedampft, daß fast alles Kochsalz sich abscheidet, und gelangt dann, stark zentriert und noch heiß, in die zur Nickelabscheidung dienenden Bäder, welch 3,5 bis 3,6 Volt, also 12 mal so viel als ein Kupferbad, verbrauchen. In di befinden sich die aus künstlichem Graphit hergestellten Anoden in unten of porösen Tonröhren von ovalem Querschnitt, welche oben durch eine zur Able des Chlors dienende Kappe abgeschlossen sind. Zwischen je zwei Anodenr hängen die Kathoden, auf denen das Nickel sich dicht und glatt niederschl während der Elektrolyt dauernd die Bäder durchfließt und dann zu den Verdamp zurückkehrt, um hier zusammen mit der von den Kupferbädern kommenden Lö wieder konzentriert zu werden. Das an den Anoden entwickelte Chlor wird Auflösen der granulierten Kupfer-Nickel-Legierung dem oben erwähnten Turm geführt, in welchen auch das in den Verdampfern gewonnene Chlornatrium n erfolgter Lösung wieder zurückkehrt. Da das entwickelte Chlor nur dem wonnenen Nickel entspricht, so kann es von der 50:50-Kupfer-Nickel-Legier nur die Hälfte des Nickels lösen, an das es vorher im Elektrolyten gebun war. Deshalb muß ebensoviel jener Legierung, wie im Schrotturm sich löst, in den Kupferbädern als Anoden sich lösen, damit deren Nickel durch drängung des gelösten Kupfers die im Schrotturm von diesem gebundene Ch menge wieder an sich nimmt, und so der Prozeß ganz kontinuierlich verl Das einzige, was ihm außer der Kupfer-Nickel-Legierung zuzuführen ist, ist e kleine Salzsäuremenge, welche das bei der Einwirkung des Schwefelnatriums u der Natronlauge dem Kupfer bzw. dem Eisen zugunsten der Bildung von Koc salz entzogene Chlor zu ersetzen hat.

Dieser sehr gut durchgearbeitete Prozeß ist jahrelang mit einer Tag produktion von 0,45 Tonnen Nickel erfolgreich betrieben worden, aber n Übergang der Canadian Copper Co. in den amerikanischen Nickeltrust zugunst des im Besitze dieses Trusts befindlichen pyrometallurgischen Orford-Prozes eingestellt worden, weil dieser sich etwas billiger stellt als die Elektrolyse. beruht darauf, daß beim Schmelzen mit Schwefelnatrium Schwefelkupfer u Schwefeleisen in dieses übergehen, Schwefelnickel dies aber nicht tut und si unter der die ersteren Sulfide enthaltenden leichteren Schmelze abscheidet. D

iesem Verfahren gewonnene Nickel hat eine nur beschränkte Reinheit, gende Analysen zeigen:

Ni	*Cu*	*Fe*	*C*	*S*	*Si*
98,91	0,13	0,40	0,23	0,78	0,05
98,34	0,41	0,93	—	—	—

einheit des nach BROWNE gewonnenen Elektrolytnickels ist aber eine viel , z. B.:

Ni	*Fe*	*Cu*
99,85	0,085	0,014 ,

önnte, wenn so reines Nickel technisch verlangt würde, diesem Prozesse die Oberhand verschaffen.

nzeit ist, soweit bekannt, die elektrolytische Nickelgewinnung nur in Deutschir die Aufarbeitung der oben erwähnten Sulfatlösungen erfolgreich in Befreilich nur in einem der geringen deutschen Nickelproduktion entsprechenmfange.

h) Zink.[1]

ei der Gewinnung des Zinks hat man lange Zeit sehr große Hoffnungen e Mitwirkung der Elektrolyse gesetzt. Der gebräuchliche pyrometallurgische der Destillation von Zinkoxyd mit Kohle aus hoch feuerfesten Tonmuffeln ja einerseits an verhältnismäßig schlechten Ausbeuten an Zink — 25% Verlust ach bei gut geleiteten Betrieben leicht möglich —, andererseits verursachen nell abgenutzten Tonmuffeln erhebliche Kosten. Elektrolytisch aber könnte ink gewinnen, indem man durch Abrösten von Zinkblende erhaltenes Zinks Sulfat löst, dessen fast neutrale Lösung unter Anwendung von Bleisuperoxydı elektrolysiert und die dabei entstehende Säure immer wieder mit Zinkoxyd gt, oder indem man aus dem Erz Zinkchlorid darstellt und seine Lösung mit anoden elektrolysiert und das entweichende Chlor seinerseits noch aus- Bedenkt man aber, daß nach den vorliegenden Betriebsresultaten der Zink- 1 Tonne Zink 3 bis 4 Tonnen gute Steinkohle zu ihrer Erzeugung braucht, sen solcher Kohle aber, unter dem Dampfkessel verbrannt, etwa 4000 Pferdenden an einer Dampfmaschine und damit etwa 2370 Kilowattstunden an ıdklemmen liefern, welche 1 Tonne Zink nur mit 2,85 Volt Klemmenspannung heiden vermöchten, einer für die Elektrolyse von Zinksalzlösungen mit unen Anoden aber durchaus nicht genügenden Spannung, so sieht man, daß erhältnisse für die technische elektrolytische Zinkgewinnung keineswegs bes günstig liegen. Tatsächlich hat sich auch bei den heutigen Preisen der schen Energie in den die Zinkerze liefernden, meist über größere Wasser- nicht verfügenden Gegenden herausgestellt, daß das Elektrolytzink einen n Preis erzielen muß als das gewöhnliche Zink, wenn seine Gewinnung ı soll. Das Elektrolytzink ist nun sehr viel reiner als das gewöhnliche Zink, lem diesem gegenüber von Blei und Eisen weitgehend befreit und wäre h für bestes, auf höchste Zähigkeit und Festigkeit zu beanspruchendes g, wie es z. B. für die modernen Patronen gebraucht wird, vor jenem vorn. Da es deshalb zunächst besser bezahlt wurde als gewöhnliches Zink, an z. B. in Oberschlesien die Elektrolyse von Zinksulfatlösungen mit Bleiydanoden Mitte der neunziger Jahre eine Zeitlang erfolgreich betrieben. n aber Zinkerze findet, welche genügend rein von Bleiglanz sind, um auch em alten Verfahren sehr reines Zink zu liefern zu einem Preise wie gebes Zink, wurde die Elektrolyse bald nicht mehr konkurrenzfähig und ist

[1] Vgl. E. GÜNTHER, Elektrometallurgie des Zinks, Halle bei W. KNAPP; ferner Zeitschr. L 10, 686 (1904).

daher zurzeit verlassen — von besonderen Einzelfällen abgesehen. Da ab heutigen Verhältnisse durchaus nicht als unabänderlich gelten dürfen, langjährigen eifrigen Bestrebungen, die Zinkelektrolyse technisch lebensf machen, manche der hier auftretenden Probleme in der Tat weitgehend Lösung genähert haben, soll hier auch dieses Gebiet etwas eingehende handelt werden.

Als Elektrolyte kommen hier wieder die Sulfat- und die Chloridlösung nisch allein in Betracht. Das Zink ist zwar ein stark elektropositives aber zugleich ist die Wasserstoffabscheidung mit höherer Stromdichte an e lytisch abgeschiedenem Zink so erschwert, daß selbst z. B. aus $^1/_1$-normal sc saurer $^1/_1$-n-$ZnSO_4$-Lösung bei $D_K = 0{,}01$ Amp/qcm das Zink noch mit 90% übersteigenden Stromausbeute auf Zinkkathoden abgeschieden werden man braucht daher eine mäßige Anreicherung freier Säure im schwef Elektrolyten, wenigstens im Hinblick auf die Stromausbeute, nicht ängstlic vermeiden.

Das Zink wird vom Strome gewöhnlich in dichter, fein kristalliner, zusa hängender Form und von hellgrauer Farbe auf der Kathode niedergeschlagen größerer Dicke des Zinküberzuges neigt dieser dazu, zumeist an den R aber auch auf der Mitte knollig und ästelig auszuwachsen, wodurch schl Gefahr des Kurzschlusses eintreten kann. Viel störender aber als diese wüchse ist es, daß sehr leicht Zink im Laufe der Elektrolyse zunächst an ein Stellen der Kathode in lockerer, dunkelgrauer Form, in Gestalt von schwamm, aufzutreten vermag. Ist dieser einmal entstanden, so ist es nicht mehr möglich, seine Ausbreitung zu verhindern, und bald schlägt der auf solcher infizierten Kathode nur noch schwammiges Zink nieder. Dessen voluminöse Masse erfüllt dann bald den Raum um die Kathode, und di zu entfernen; der Zinkschwamm aber ist wegen seiner lockeren Beschaff außerordentlich leicht oxydierbar und daher nur mit großen Zinkverlusten Luft einzuschmelzen. Es war also für die elektrolytische Zinkgewinnung in Linie der Weg zu suchen, auf dem man das Auftreten des Zinkschwamms vermeiden könnte.

Zahlreiche hierüber angestellte Untersuchungen[1]) ergaben, daß zur Erzie schwammfreier Zinkniederschläge vor allem vier Bedingungen zu erfüllen sin

1. Es ist eine sehr weitgehende Abwesenheit aller Metalle erforde welche negativer sind als Zink.

2. Die die Kathode bespülende Lösung muß einen gewissen schwa Säuregehalt besitzen; daher muß, da durch an der Kathode stets stattfind Wasserstoffentwicklung fortwährend Säure verbraucht wird, für dauernde N lieferung von Säure gesorgt und durch lebhafte Bewegungen des Elektro vermieden werden, daß Anteile von ihm an der Kathode neutral oder ba werden.

3. Die Stromdichte an der Kathode darf nicht allzu klein sein: man sc das Zink zweckmäßig mit 0,01 bis 0,03 Amp/qcm nieder.

4. Der Gehalt des Elektrolyten an Zinksulfat oder -chlorid soll nicht niedrig sein; eine Konzentration von 40 bis 60 g Zink im Liter ist eine reichende.

Scheidet sich nun auch unter diesen Bedingungen das Metall nicht eben sondern ungleichförmig ab, so werden leicht tiefer liegende Teile Kathodenniederschlages eine zu geringe Stromdichte erhalten, zugleich kann an ihnen nur schwer eine genügende Erneuerung des Elektrolyten bewirkt wer

---

[1]) M. Kiliani, Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1883, 251; G. Nahnsen, ebenda 393; F. Mylius und O. Fromm, Zeitschr. anorgan. Chem. 9, 164 (1895); F. Foerster O. Günther, Zeitschr. Elektroch. 5, 20 (1898) und 6, 301 (1899); vgl. auch L. Glaser, Zeit Elektroch. 7, 368 und 381 (1900).

verarmt an $H^{\cdot}$ wie an $Zn^{\cdot\cdot}$ in zu starkem Maße. Dann kann es hier zur cheidung von Schwamm kommen; dadurch aber wird die Verminderung der dichte, das Verharren von neutral oder basisch gewordenen und zu verten Anteilen der Lösung noch verstärkt, und die Schwammbildung greift ell um sich, um so mehr als am Zinkschwamm die Wasserstoffentwicklung weniger erschwert ist als am dichten Zink, und daher an jenem auch die erstoffionen des Wassers zur Entladung gelangen und dadurch die umgebende g basisch wird. Nur wenn man ihre Anfänge rechtzeitig bemerkt, kann man r Umständen durch vorübergehende Steigerung der Stromstärke und des gehaltes im Elektrolyten den Zinkschwamm wieder mit grauem Zink überen lassen. Die Innehaltung dieser Bedingungen ist nun auch technisch t genug zu erfüllen, so daß die Störungen durch den Zinkschwamm auch im betriebe als überwunden gelten können.

Die Natur des Zinkschwamms ist noch nicht ganz sicher festgestellt. Es chien anfangs als das wahrscheinlichste, daß es die Abscheidung kleiner gen von Zinkoxyd bzw. basischer Zinksalze sei, welche etwa durch Störung r Kristallisation des Zinks die Schwammbildung hervorriefe. Das Zink ist ja m das positivste Metall, welches aus wässeriger Lösung vom Strome regulinisch schieden wird. Deshalb kann hier besonders leicht die Möglichkeit einen, daß neben Zinkionen auch Wasserstoffionen des Wassers entladen werden, dadurch an der Kathode der Elektrolyt basisch wird. Die für das Aufen des Zinkschwamms günstigen Verhältnisse sind nun in der Tat dieselben, che in ursprünglich schwach saurer Zinklösung an der Kathode ein Basischden des Elektrolyten herbeiführen, also zur Abscheidung von Zinkoxyd oder ischen Salzen Anlaß geben können. Gelangt nämlich aus der Lösung ein chen von einem negativeren Metall auf das Zink, so wird an jenem sehr leichter als an dem durch seine hohe Überspannung die Wasserstoffentwickg sehr erschwerenden Zink Wasserstoff sich abscheiden. Da aber auch die erstoffionen des Wassers an Metallen von geringer Überspannung erheblich hter entladbar sind als Zinkionen in den Lösungen der einfachen Zinksalze, werden in der Umgebung solcher Metalle OH' des Wassers in der Lösung bleiben, und Zinkoxydhydrat wird hier sich abscheiden können, und zwar um schneller und reichlicher, je mehr ein Metall die Wasserstoffentwicklung erchtert. So genügt schon die kleinste Menge von Arsen oder Kupfer in der ung, um Zinkschwamm hervorzurufen, während Blei und Kadmium, an denen der Wasserstoff auch nur schwer entweicht, schon etwas reichlicher vorhanden n können, und auch dann, zumal bei höherer Stromdichte, noch unschädlich iben, wenn sie sich schneller mit Zink wieder bedecken, als bis sie die ersten gen Zinkschwamm erzeugt haben.

Da nun aber aus $^1/_{10}$-normaler Schwefelsäure an reinem Zink Wasserstoff i 0,70 Volt, Zinkionen aber aus n-$ZnSO_4$ oberhalb $+0{,}78$ Volt entladen werden, würden namentlich bei kleiner Stromdichte und geringer Zinkkonzentration an r Kathode leicht so viel $H^{\cdot}$ aus anfangs schwach saurer Lösung abgeschieden erden, daß Zinkhydroxyd auszufallen beginnt. Deshalb muß durch relativ hohe romdichte und genügenden Zinksalzgehalt der Lösung die Wasserstoffentwicklung lichst zurückgedrängt werden, und es ist durch Aufrechterhaltung einer hinreichenen Säuerung an der Kathode ein Überhandnehmen von OH' zu vermeiden.

Auch der Umstand, daß die Gegenwart solcher Depolarisatoren, welche wie e freien Halogene bei der Wechselwirkung mit kathodischem Wasserstoff der ung $H^{\cdot}$ zuführen, dem Zinkschwamm hinderlich, solche dagegen, welche wie moniumnitrat dabei Basen bilden, ihm förderlich sind, sprach für die angebene Auffassung. Doch zeigte sich, daß in stark alkalischer Zinklösung, in lcher also ein Ausfallen von Zinkoxyd an der Kathode ausgeschlossen war, ar anfangs stets schön graues Zink, bei Fortsetzung der Elektrolyse aber unter

allen Umständen Zinkschwamm entsteht. Eine nähere Erklärung, welche diese Tatsachen in befriedigender Weise umfaßt, ist bisher noch nicht gefu[nden]; das allen den die Zinkschwammbildung veranlassenden Gründen Gemein[same] dürfte sein, daß stets eine gewisse, nicht zu geringe und auch nicht zu [hohe] OH'-Konzentration an der Kathode vorhanden sein muß. Auch andere Me[talle] wie Blei oder Kupfer neigen in Gegenwart bestimmter OH'-Konzentrationen [zur] Bildung schwammiger Niederschläge.

Die elektrolytische Raffination des gewöhnlichen Handelszinks gelingt le[icht] in schwach sauer gehaltener Sulfat- oder Chloridlösung mit 0,015 bis 0,018 Am[p] und 0,3 bis 1,0 Volt und führt zu völlig arsenfreiem Zink, welches 99,95% [an] reinem Metall, im übrigen wesentlich Blei enthält. Geht man von sehr [un]gereinigtem Zink aus, so gelingt, wie F. MYLIUS und O. FROMM[1]) zeigten, [auf] elektrolytischem Wege die Herstellung fast absolut reinen Zinks. Technisch ist [die] Zinkraffination zeitweilig auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz benutzt worden [zur] Aufarbeitung der bei der Entsilberung von Werkblei nach dem Parkes-Pr[ozeß] erhaltenen Zink-Silber-Legierung[2]). Rührt man zu dem nahezu auf Ro[tglut] erhitzten Werkblei Zink ein, so teilt sich das Silber zwischen die sich sehr wenig gegenseitig lösenden Metalle Blei und Zink sehr stark zugu[nsten] des letzteren, welches auf dem Blei schwimmt, von ihm abgehoben werden [und] durch einen Saigerungsprozeß noch an Silber angereichert werden kann. Di[e] Legierung wird zu Anoden vergossen, welche auf der genannten Hütte im Du[rch]schnitt 11,32% *Ag*, 3,13% *Pb*, 6,16% *Cu*, 0,24% *Fe*, 0,51% *Ni*, Spuren von Arsen und Antimon und 78,64% *Zn* enthielten. Die Elektroden- und [Bad]anordnung war im wesentlichen die der Kupferraffinerie nach dem Multipl[e]system: bei 0,008 bis 0,009 Amp/qcm und 5 cm Elektrodenentfernung sowie [in] etwa $^1/_1$-normaler Zinksulfatlösung betrug die Badspannung 1,25 bis 1,45 V[olt] bei 20°. Bei dem Reichtum der Anode an edleren Metallen kann es nicht au[s]bleiben, daß kleine Mengen derselben in Lösung gehen. Zur Vermeidung v[on] Schwammbildung wurde daher der Elektrolyt, nachdem er mehrere Bäder durch[]flossen hatte, über Zinkspäne rieseln gelassen und durch Behälter mit etw[as] Zinkoxyd geführt, wodurch edlere Metalle und Eisenoxyd ihm entzogen wurd[en], ehe er — natürlich zuvor schwach angesäuert — wieder in die Bäder zurück[]kehrte. Der Anodenschlamm bestand im Durchschnitt aus 54,92% *Ag*, 15,10 *Pb* und 29,89% *Cu* und wurde auf Silber verarbeitet, indem er mit Zinkvitr[iol] auf Rotglut erhitzt wurde; dabei bleiben die sehr beständigen Sulfate von Sil[ber] und Blei erhalten, diejenigen von Kupfer und Zink aber gehen in Oxyd üb[er]. Das Silbersulfat wird dann aus dem Röstgut ausgelaugt und der Lösung d[as] Silber mittels Eisen entzogen.

Die Zinkelektrolyse in Sulfatlösungen mit Bleisuperoxydanoden hat si[ch], wie oben schon erwähnt, zwar durchführen lassen, erwies sich aber als teuer. Nähere Angaben über Betriebseinzelheiten der Elektrolyse sind ni[cht] bekannt geworden; der Elektrolyt wurde durch Absättigen von Schwefelsäure [mit] dem beim Abrösten der Zinkblende erhaltenen und von Kalk und Magnesia [be]freiten Zinkoxyd hergestellt[3]) und natürlich nach Durchfließen der Bä[der] durch Zusatz von Zinkoxyd immer wieder auf richtigen Zink- und Säuregeh[alt] eingestellt. Die Reinigung des Elektrolyten von negativeren Bestandteilen ist [im] Grunde immer dieselbe wie für das oben beschriebene Raffinationsverfahr[en]. Gerade die Notwendigkeit dieser sorgfältigen Reinigung und die erforderliche [Ein]haltung Laugenbewegung bedeutet eine beträchtliche Erschwerung und Verteuer[ung] der elektrolytischen Zinkgewinnung. Für die Elektrolyse der Sulfatlösungen [ist] bei Benutzung einer etwa normalen Zinkvitriollösung und von Bleisuperoxydano[den]

[1]) A. a. O.
[2]) F. HASSE, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 45, 322 (1897).
[3]) G. NAHNSEN, D. R. P. 77127 (1893).

...ine Stromdichte von 0,01 Amp/qcm eine Badspannung von etwa 3,8 Volt er...lich; durch Zuführung von Alkalisulfaten kann die Leitfähigkeit der Lösung ...t und somit die Spannung etwas vermindert werden.

Eine erhebliche Spannungsersparnis bedeutet es aber, wenn man mit Zink...idlösungen und Kohlenanoden arbeitet. Da Chlor an solchen leichter als ...stoff an Superoxydelektroden entladen wird, beträgt bei 0,01 Amp/qcm und bei ...algehalt der Lösung an Zink die Badspannung etwa 3,0 Volt. Aus diesem ...de hat man sich besonders lebhaft bemüht, die elektrolytische Zinkgewinnung Chloridlösungen technisch durchzuarbeiten. Hierbei tritt aber die Schwierigkeit ...r, das Zinkoxyd, welches durch Abrösten der Blende erhalten wird, technisch Chlorid überzuführen. C. Höpfner[1]), dessen Verfahren auf diesem Gebiete einzige ist, welches eine erhebliche und dauernde technische Anwendung ge...en hat, indem es seit mehreren Jahren in England von Brunner, Mond Co. betrieben wird, behandelt zunächst die gerösteten Erze mit starker und ...er Chlormagnesiumlösung, wodurch Zinkoxyd als basisches Salz sich löst; ...n Abkühlen und Verdünnen fällt Zinkoxydhydrat und wird durch Kohlensäure Karbonat übergeführt, welches dann durch die von der Ammoniaksodabereitung ...ende Chlorcalciumlösung unter Abscheidung von Calciumkarbonat in ge...es Chlorzink übergeführt wird. Nach geschehener Reinigung wird die Lösung Elektrolyse unterworfen, deren Einzelheiten nicht genau bekannt sind[2]). Das ...isch entwickelte Chlor wird auf Chlorkalk verarbeitet, also nicht zur Er...ung von neuem Elektrolyten benutzt; das gewonnene Elektrolytzink hat einen ...heitsgrad von 99,95% *Zn*.

i) Andere Metalle.

Ohne daß es sich um einen technischen Großbetrieb handelt, kann die ...ktrolytische Abscheidung aus wässeriger Lösung auch für die Reinigung bzw. Gewinnung einiger anderen als der vorerwähnten Metalle nützliche Dienste ...ten. Der Möglichkeit, Chrom aus der konzentrierten wässerigen Lösung ...es Sulfats oder Chlorids mit hoher Stromdichte abzuscheiden, geschah oben ...on Erwähnung (S. 195).

Die Darstellung kohlenstofffreien Eisens kann durch elektrolytische ...nation von Schmiedeeisen geschehen unter Benutzung von Ferrosalzlösungen ...s Elektrolyten. Bei gewöhnlicher Temperatur erreicht man dies z. B., wenn ...n mit einer Lösung arbeitet, welche 5% kristallisiertes Eisenchlorür und auf Mol $FeCl_2$ 2 Mol NH_4Cl enthält; man gewinnt dann bei Stromdichten bis höch...ens 0,002 Amp/qcm fast silberweißes, samtartig aussehendes Eisen von hoher ...einheit[3]). Viel größere Stromdichten, 0,01 bis 0,02 Amp/qcm, sind zur Erzielung ...es dichten Eisenniederschlages von erheblicher Dicke zulässig, wenn man bei ...a 70 bis 80° eine neutrale, etwa 100 g *Fe* im Liter enthaltende Ferrosalz...ung zwischen Eisenelektroden elektrolysiert[4]). Stets hat man hierbei entweder ...f Ausschluß von Luft zu achten, da entstehende Ferrisalze in der neutralen Lösung Hydrolyse [z. B. $Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \leftrightarrows 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4$] erleiden, ...d die dabei auftretende freie Säure zur Wasserstoffentwicklung und ungleich...mäßigen Abscheidung des Eisens Veranlassung gibt, oder man muß bei Luftzutritt ...ür dauerndes Neutralisieren Sorge tragen.

[1]) D. R. P. 85812 und 86153 (1895).

[2]) Eine in Fürfurth a. d. Lahn zeitweilig in Betrieb gewesene Anlage nach Höpfners Verfahren beschreibt E. Günther a. a. O.

[3]) Hicks und O'Shea, Zeitschr. Elektroch. 2, 406 (1895). Vgl. auch C. F. Burgess und C. Hambuechen, Elektroch. Ind. 2, 184 (1904); A. Skrabal, Zeitschr. Elektroch. 10, 749 (1904); S. Maximowitsch, ebenda 11, 52 (1905).

[4]) Zeitschr. Elektroch. 4, 163 (1897).

Das Kobalt ist aus seinen Sulfat- und Chlorid-Lösungen ebenso le und unter ganz den gleichen Bedingungen abzuscheiden wie das Nickel.

Das Kadmium[1]) kann durch elektrolytische Raffination sehr vollkom gereinigt werden. Aus seiner Sulfatlösung scheidet es sich in fast silberwei dichter, aber deutlich kristalliner Schicht ab, welche noch mehr als das Z dazu neigt, ästelig auszuwachsen; auch beim Kadmium besteht, freilich weniger als bei Zink, die Gefahr der Schwammbildung, welche hier auf dens Wegen wie dort vermieden werden kann. Man elektrolysiert also unter leb Bewegung eine etwa normale, durch freie Säure etwa 0,1-normale Kadmium lösung bei 0,005 bis 0,02 Amp/qcm mit Anoden aus technischem Kadm und gewinnt bei Anwendung von ursprünglich reinem Elektrolyten ein Me welches kaum noch 0,001 % metallische Verunreinigungen enthält.

In sehr viel glatterer und dichterer Gestalt als aus Sulfatlösungen kann aber das Kadmium ähnlich dem Blei (s. o.) aus kieselfluorwasserstoffsaurer sung ausscheiden. Man gibt dazu einer Lösung von 10 % Kieselfluorwassers säure durch Kadmiumsulfat einen Gehalt von 30 g *Cd* im Liter, fügt ihr 0,0 Gelatine hinzu und elektrolysiert mit 0,01 Amp/qcm[2]).

Für die Gewinnung von Thallium[3]) wird am zweckmäßigsten die Elek lyse seiner Sulfatlösung gebraucht. Das aus dem wässerigen Auszug des thalli haltigen Flugstaubes durch Kochsalz abgeschiedene Thalliumchlorür wird du Abrauchen mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt, dessen $^1/_8$-normale L sung — nötigenfalls nach nochmaliger Fällung des Chlorürs und dessen U wandlung in Sulfat — unter Benutzung von Platinanoden und einer Kupferkatho mit einer Stromdichte von etwa 0,015 Amp/qcm elektrolysiert wird. Das Met scheidet sich in großen, glänzenden Blättern und Nadeln ab, welche nach d Anode hinüberzuwachsen neigen, aber daran leicht verhindert werden, wenn m die Elektroden horizontal, die Kathode unten, anordnet und zwischen ihn z. B. ein Kreuz aus Glasstäben in drehender Bewegung erhält. Der Elektro muß von Anfang an etwa die gleiche Zahl von Molekeln freier Schwefelsä wie Thalliumsulfat enthalten, da sonst das an der Anode entstehende Thalliu sulfat durch Hydrolyse Thalliumsesquioxyd gibt. Es zeugt für die beträchtlic Überspannung, welche der Wasserstoff an dem erheblich elektropositiven Thalli besitzen muß, daß bei der beschriebenen Elektrolyse reichliche Mengen von i erst auftreten, wenn der Thalliumgehalt der Lösung fast erschöpft ist. Das a der Kathode abgeschiedene Thallium wird erst unter Wasser, dann zwisch Papier zusammengepreßt, unter Cyankalium zusammengeschmolzen, und der R gulus unter Wasser aufbewahrt.

Auch die Darstellung blanker Überzüge von Indium gelingt leicht du Elektrolyse seiner Salzlösungen[4]).

4. Gewinnung von Metallverbindungen aus löslichen Anoden.

Die Möglichkeit, durch elektrolytische Auflösung von Anoden Metallio beliebigen, im Elektrolyten vorhandenen Anionen entgegenzuführen, wird mannigfaltiger Weise zur elektrolytischen Herstellung von Metallverbindungen nutzt. Unter Umständen führt dieser Weg zu Körpern, welche, wie das Plum sulfat, auf andere Weise bisher nicht darzustellen sind.

Wird eine lösliche Anode in der Lösung eines Alkalisalzes benutzt, dessen Anionen das Anodenmetall lösliche Salze bildet, so entweicht, währ

---

[1]) F. Mylius und R. Funk, Zeitschr. anorgan. Chem. 13, 157 (1896).
[2]) H. Senn, Zeitschr. Elektroch. 11, 236 (1905).
[3]) F. Foerster, Zeitschr. anorg. Chem. 15, 71 (1897).
[4]) A. Thiel, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 175 (1904).

node sich löst, an der Kathode Wasserstoff, und es verbleiben hier so viel
xylionen, als der von der Anode ausgegangenen Metallmenge äquivalent
Treffen beide im Elektrolyten zusammen, so fallen unlösliche Hydro-
e aus, während der Elektrolyt neutral wird. Da hier diese Niederschläge
allmählich und ohne jeden Überschuß eines der reagierenden Stoffe ent-
, fallen sie besonders rein aus. Aus Kupferanoden kann man so in Al-
atlösung Kupferhydroxyd, in Alkalichloridlösung Kupferhydroxydul (s. S. 218),
ickelanoden Nickelhydroxyd, aus Zinnanoden Orthozinnsäure in leicht aus-
barer Gestalt darstellen[1]).

Sind im Elektrolyten von vornherein Alkalisalze mit solchen Anionen vor-
, welche mit dem Anodenmetall schwer lösliche Niederschläge geben, so
ehen diese alsbald, wenn aus der Anode der Strom Metallionen in Lösung
, während in dieser das an der Kathode entstehende Alkalihydrat sich an-
ert. Hierbei tritt aber die Schwierigkeit ein, daß die Niederschläge un-
lbar an der Anode entstehen und sich auf ihr als ein hohen Widerstand
ndes Diaphragma festsetzen können, anstatt anf den Boden des Elektrolysier-
ßes herabzusinken. C. LUCKOW[2]) hat nun gezeigt, daß diese Unannehmlichkeit
t dadurch beseitigt wird, daß neben den das Anodenmetall fällenden auch
e Alkalisalze im Elektrolyten sind, mit deren Anionen das Metall lösliche
bildet.

Zu praktischer Anwendbarkeit ist dieses Verfahren für die elektrolytische
ellung von basischem Bleikarbonat und von Bleichromat, also von **Bleiweiß**
Chromgelb aus Bleianoden von LUCKOW durchgebildet worden. Als Elektrolyt
t eine verdünnte, zweckmäßig 1,5prozentige Lösung von Alkalisalzen, von denen
bis 90% aus dem „Lösungssalz", dem Natriumchlorat, und 20 bis 10% aus
„Fällungssalz", Soda oder Natrium-(bzw. Kalium)chromat, bestehen. Bei einer
ndichte von 0,002 bis 0,005 Amp/qcm wird bei gewöhnlicher Temperatur
chen Bleielektroden mit etwa 1,4 Volt elektrolysiert. Dabei rollt von den
ganz blank haltenden Anoden der feinpulvrige Niederschlag von Bleikarbonat
. -chromat dauernd herab. Führt man ferner in dem Maße, wie gleichzeitig
es Alkali sich bildet, d. h. also auch in dem Maße wie das Bleisalz ausfällt,
von diesem gebundene Säure, also Kohlensäure bzw. Chromsäure, zu, so ge-
t es, dauernd das Fällungssalz zu ersetzen und dadurch den Elektrolyten auf
stanter Zusammensetzung zu halten. Soll Bleiweiß, basisches Bleikarbonat,
$PbCO_3$, $Pb(OH)_2$, gewonnen werden, so ist die Zufuhr der mit Luft verdünnten
hlensäure so zu regeln, daß der Elektrolyt immer eine geeignete Hydroxylkonzen-
ation behält. Technisch geschieht dies in der Weise, daß das Elektrolysiergefäß
n als Spitzkasten ausgebildeter Holzbottich ist, auf dessen Boden sich der Nieder-
hlag ansammelt. Mit diesem läuft der Elektrolyt zu einer Filteranlage ab, von
er das Filtrat einem Hochbehälter zugeführt wird und hier einem Kohlensäure-
trom entgegenrieselt, um dann zu den Bädern zurückzukehren. Das erhaltene
leiweiß soll von ebenso schöner Deckkraft und nicht teurer sein als das Kammer-
leiweiß, dessen Herstellung aber in höherem Grade als die elektrolytische die
efahr der Staubvergiftung der Arbeiter mit sich bringt.

Für das Gelingen des Verfahrens ist vor allem die Benutzung der Lösungs-
lze, und zwar in dem angegebenen großen Überschusse erforderlich, und ebenso
t die Anwendung einer kleinen Stromdichte von Bedeutung. Vermindert man
mlich unter Konstanthaltung der Gesamtsalzkonzentration des Elektrolyten all-
ählich das Lösungssalz, oder steigert man endlich die Stromdichte weit über
005 Amp/qcm hinaus, so rollen, wie M. LEBLANC und E. BINDSCHEDLER[3]) und

[1]) R. LORENZ, Zeitschr. anorg. Chem. 12, 436; vgl. auch ebenda 442 (1896).
[2]) D. R. P. 91707 (1894); Zeitschr. Elektroch. 3, 482 (1897).
[3]) Zeitschr. Elektroch. 8, 255 (1902).

A. ISENBURG[1]) gezeigt und erklärt haben, die Bleiniederschläge nicht mehr von von der Anode ab, sondern überziehen diese in dichter Schicht, und je mehr Lösungssalz zurücktritt, um so mehr entsteht hinter dieser Schicht Bleisupe unter starkem Anstieg des Anodenpotentials, und um so stärker besteht die dische Stromarbeit in der Entwicklung von Sauerstoff.

Damit die Anode sich glatt auflöst, muß offenbar die Fällung der Ble in einiger Entfernung von ihr erfolgen. In je größerer Verdünnung die einander wirkenden Ionen sich befinden, um so langsamer fallen die aus sich bildenden Niederschläge aus einer Lösung aus. Deshalb ist einerseits die Stromdichte, welche immer nur kleine Blei-Ionenkonzentrationen erzeugt, vo deutung. Durch die Anwesenheit überschüssiger Lösungssalze, als welche Natriumchlorat auch Natriumnitrat, -acetat oder -perchlorat dienen können, andererseits immer nur ein kleiner Teil der Anionen des Fällungssalzes Transport des positiven Stromes nach der Anode hin benutzt. Nachdem zu ginn des Stromdurchtritts in deren unmittelbarer Nähe zunächst die Anionen Fällungssalzes von den von der Anode ausgehenden Blei-Ionen ausgefällt sind, reichen die später entstehenden Blei-Ionen das Fällungsmittel erst allmählic einiger Entfernung von der Anode. Würden die Lösungssalze wegbleiben, so die fällenden Anionen die einzigen, welche den Strom der Anode zuführten Bleiniederschläge müssen dann dicht auf dieser entstehen und überziehen dann mit einer für den Strom schwer passierbaren Schicht. Dadurch steigt Anodenpotential so stark, daß Blei sich vierwertig löst und durch Hydrolyse da Bleisuperoxyd entsteht, und dann an diesem als unlöslicher Anode Sauerstoff entwickelt.

Verwendet man bei dem beschriebenen Verfahren an Stelle von Soda Chromat Natriumsulfat bei Gegenwart von nur wenig Chlorat, so entsteht, LUCKOW fand, kein Bleisulfat, sondern ausschließlich Bleisuperoxyd. Mit di Erscheinung im Zusammenhange steht jedenfalls auch der oben (S. 152) erwä für die Technik des Bleisammlers so wichtige, im einzelnen freilich noch geklärte Einfluß gewisser „Lösungssalze" auf die Schnelligkeit der Formierung v Bleisuperoxydplatten aus metallischem Blei.

Benutzt man andererseits Bleianoden bei der Elektrolyse starker Schwefel säure vom spezifischen Gewicht 1,7 bis 1,8, so lösen sie sich, wie K. ELBS un F. FISCHER fanden[2]), bei guter Kühlung mit Stromausbeuten bis zu 70% zu Plumbi sulfat $Pb(SO_4)_2$ auf, welches teils sofort, teils nach einigem Stehen des Elektro lyten als weißes Pulver sich abscheidet. Es wird durch Wasser außerordentlic leicht hydrolytisch gespalten: $Pb(SO_4)_2 + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 2H_2SO_4$, geht al in verdünnterer Lösung leicht in Bleisuperoxyd über, und zwar um so vollständige je höher die Verdünnung der Schwefelsäure ist. In ähnlicher Weise entstehe aus hoch konzentrierter Chromsäure oder Phosphorsäurelösung die Plumbisalz dieser Säure[3]).

Gegenüber starker Salzsäure geht eine Bleianode unter Bildung von Plumb chlorid in Lösung. Da aber diese Lösung leicht Chlor absorbiert und dadur das Bleichlorid in die interessante Plumbichlorwasserstoffsäure H_2PbCl_6 übergeh $PbCl_2 + 2HCl + Cl_2 = H_2PbCl_6$, so hat K. ELBS[4]) für diese eine sehr bequen elektrolytische Darstellung ausgearbeitet, welche darin besteht, daß man zw Anoden anwendet, eine am Boden der Zelle befindliche Kohlenplatte und ei über ihr hängende Bleianode. Führt man jeder von ihnen etwa die gleiche Stro menge zu, so strömen von beiden Anoden die nach obiger Gleichung erforde lichen Mengen von gelöstem Bleichlorid und Chlor einander entgegen, und

[1]) Ebenda 9, 275; vgl. auch G. JUST, ebenda 9, 547 (1904).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 343 (1900).
[3]) K. ELBS und R. NÜBLING, Zeitschr. Elektroch. 9, 780 (1903).
[4]) Zeitschr. Elektroch. 8, 512 (1902); 9, 776 (1903).

steht, wenn die Kathode durch ein Diaphragma abgetrennt ist, mit einer Stromausbeute von 70 bis 80% bei 10°, und bei $D_A = 0{,}006$ bis 0,008 Amp/qcm an Bleianode und $D_A = 0{,}04$ Amp/qcm an der Kohle, Plumbichlorwasserstoffsäure, wenn man auf 1 Liter des aus Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,18 bestehenden Elektrolyten 20 bis 25 Amp/Std. entsendet. Durch Zusatz der Chlorhydrate von Basen, wie Ammoniak, Pyridin, Chinolin, fallen deren kristallisierte, schwer lösliche Salze mit Plumbichlorwasserstoffsäure, z. B. $(NH_4)_2PbCl_6$, aus dem Elektrolyten aus.

Eine Verbindung, bei deren Herstellung man sich mit Vorliebe der elektrolytischen Auflösung einer Metallanode bedient, ist die Eisensäure, deren tiefrot gefärbte Alkalisalze R_2FeO_4 durch Elektrolyse von Kalilauge mit einer Anode aus Gußeisen zuerst von J. C. Poggendorf[1]) erhalten wurden. Sie entstehen aber — und zwar bei zunehmender Reinheit des Eisens in immer geringerer Stromausbeute — wie F. Haber und W. Pick[2]) feststellten, auch aus Stahl, Schmiedeeisen und reinem elektrolytischen Eisen, wenn man diese von Zeit zu Zeit durch kurze kathodische Polarisation oder durch dauernde anodische Polarisation mit kleinen Stromdichten zur Ferratbildung anregt. Mit steigender Temperatur wird das Potential einer Anode aus reinem Eisen erheblich weniger negativ und zugleich wächst die Stromausbeute an Ferrat und vermindert sich diejenige an Sauerstoff. Aus einer Anode von reinem Eisen erzeugt der Strom das Ferrat in fast theoretischer Menge bei 70° in Natronlauge vom spezifischem Gewicht 1,47 und der Stromdichte 0,001 Amp/qcm. Ersatz der Natronlauge durch Kalilauge oder Verminderung der Alkalität des Elektrolyten beeinträchtigen die Ferratbildung, welche auch bei 70° in etwa 10prozentiger Natronlauge schon gering ist. Beim Kochen geht eine in starker Alkalilauge hergestellte Natriumferratlösung unter Sauerstoffentwicklung in farbloses Natriumferrit $Na_2Fe_2O_4$ über, das beim Stehen der erkalteten Lösung in weißen Kristallen sich abscheidet und durch Wasser äußerst leicht unter Abscheidung von braunem Eisenhydroxyd hydrolytisch gespalten wird.

---

[1]) Poggend. Ann. 54, 161 (1841).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 215 (1900) u. 713 (1901).

Kapitel 13.

Elektrolytische Reduktion.

1. Theorie der elektrolytischen Reduktion.

a) Allgemeines.

Ein sehr ausgedehntes Gebiet der angewandten Elektrochemie ist das de: trolytischen Reduktion. Sie beruht darauf, daß Wasserstoff, welcher durcl ladung von Wasserstoffionen an einer Kathode vom Strome erzeugt wird, r Elektrolyten vorhandenen Oxydationsmitteln in Wechselwirkung zu treten u: zu reduzieren vermag. Da der elektrische Strom gewissermaßen ein nicł terielles chemisches Reagenz ist, erfolgt elektrolytische Reduktion, ohne dź reduzierende Stoff das Reduktionsprodukt verunreinigt, welches bei rein mischer Reduktion stets von einem Oxydationsprodukt des Reduktionsmitte trennt werden muß. Hierin liegt ein sehr wichtiger Vorzug der elektrolyt Reduktion.

Diese kann von zweierlei Art sein:

1. Der kathodisch abgeschiedene Wasserstoff reduziert in der Weise er von der Kathode als Ion in den Elektrolyten zurückkehrt und die da forderliche positive Ladung von reichlich positiv geladenen, eines Teils Ladungen sich entledigenden Kationen oder durch Entstehung von neg Ladungen, also von Anionen, erhält — elektrolytische Reduktion (Ladungsänderung:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$$

$$J_2 + 2H \rightarrow 2J' + 2H^{\cdot} \quad .$$

2. Der kathodisch abgeschiedene Wasserstoff entzieht sauerstoffreichen ! ihren Sauerstoffgehalt ganz oder teilweise (eigentliche Reduktion) oder wiı wasserstoffärmeren Stoffen aufgenommen (Hydrierung) — elektrolytisch duktion durch Änderung des Sauerstoff- oder Wasserstoffgehalt Molekeln, elektrolytische Reduktionen im engeren Sinne:

$$NaNO_3 + 2H \rightarrow NaNO_2 + H_2O$$

$$C_6H_5NO_2 + 4H \rightarrow C_6H_5NHOH + H_2O$$

$$C_5H_5N + 6H \rightarrow C_5H_{10}NH \quad .$$

Die Fähigkeit des kathodisch abgeschiedenen Wasserstoffs, zu redu seine Reduktionsenergie, wird gemessen durch das Kathodenpotential. Die lichkeit, dieses in weiten Grenzen und in beliebig kleinen Abstufungen zu ä bedingt einen weiteren Vorzug der elektrolytischen Reduktion gegenüb chemischen, welche nur über die Potentiale eines beschränkten Kreises v duktionsmitteln verfügt.

Das zur elektrolytischen Abscheidung des Wasserstoffs erforderliche Elektroden-
atial ist mindestens gegeben durch

$$+\varepsilon = RT \ln \frac{P_H}{p_{H^{\cdot}}} \quad .$$

rend, wie wir im Kapitel 10 sahen, zur elektrolytischen Entwicklung freien erstoffs die Größe P_H, die elektrolytische Lösungstension des entladenen erstoffs in der Elektrode, groß genug werden muß, um Atmosphärendruck berwinden, genügen oft viel geringere Werte von P_H, um den in der Elektrode schiedenen Wasserstoff zur Ausübung elektrolytischer Reduktionen gegenüber mmten Oxydationsmitteln zu befähigen. Durch solche Depolarisatoren wird Wasserstoff in dem Maße, als er vom Strome auf der Elektrode unter kleinem erzeugt wird, dauernd wieder verzehrt, und es erfolgt jetzt reichlicher Strom-chgang bei einem Kathodenpotential, welches unter dem zur Wasserentwicklung gegebenen Fall erforderlichen liegt, also negativer ist als dieses. Die chemische eit des Stromes an der Kathode besteht jetzt ausschließlich in der Reduktion Depolarisators, die kathodische Stromausbeute an Reduktionsprodukten desselben igt 100%. Ist die Wirkung des Oxydationsmittels keine so energische, daß elbe bei gegebener Stromstärke Wasserstoff von kleinerem P_H, als zur Ent-lung freien Wasserstoffs nötig ist, mit der gleichen Geschwindigkeit verbraucht, der Strom diesen Wasserstoff erzeugt, so verbleiben unverbrauchte Anteile des erstoffs in der Elektrode, seine Konzentration und damit sein elektrolytischer ngsdruck steigen, und das Potential erreicht den zur Entwicklung freien Wasser-s erforderlichen Betrag. In solchem Falle wird elektrolytische Reduktion nur einem kleineren oder größeren Teile des Stromes, also mit einer unter 100% nden Stromausbeute, durchgeführt werden; denn es besteht die Tatsache, daß Gas, im Zustande der Molekel H_2, von der Elektrode entweichender Wasser-ff keine oder nur äußerst geringfügige Reduktionskraft besitzt.

Diesen gegenüber Oxydationsmitteln hervortretenden, eigenartigen Unterschied ischen dem sich frei entwickelnden und dem eben auf oder in der Elektrode s dem Ionenzustande heraustretenden, dem „naszierenden", Wasserstoff kann n sich darin begründet denken, daß man entweder, wie wir es oben zur tung des elektromotorischen Verhaltens der Oxydationsmittel schon taten, en die Fähigkeit zuschreibt, einer mit ihnen in Berührung befindlichen Elek-ode eine Beladung von freiem Sauerstoff unter bestimmtem Druck zu erteilen, er daß man annimmt, daß der Vorgang der Bildung von Wasserstoffmolekeln aus n zunächst aus den Ionen entstehenden, vielleicht vom Elektrodenmaterial in estalt von Hydrüren oder Legierungen gebundenen, Wasserstoffatomen: $2H \rightarrow H_2$, t endlicher Geschwindigkeit verläuft. Dann wird ein Oxydationsmittel um so ker eine Kathode depolarisieren, je schneller es entweder einen größeren erstoffdruck immer wieder auf der Elektrode erzeugt und dadurch hier ent-ehenden Wasserstoff verbrennt, oder je größer die Geschwindigkeit ist, mit lcher es Wasserstoffatome verbraucht, verglichen mit derjenigen, mit welcher ese in Wasserstoffmolekeln übergehen. Da meist, wie wir sehen werden, die thodenpotentiale, bei denen Oxydationsmittel reduziert werden, erheblich ober-alb von deren Eigenpotentialen liegen, so wird es den späteren Darlegungen tsprechen, wenn wir der zweiten Auffassung den Vorzug geben.

In folgendem soll zunächst angenommen werden, daß die kathodische Be-tigung des Stromes ausschließlich eine Reduktionswirkung ist und ohne Wasser-offentwicklung verläuft, eine Bedingung, welcher in sehr vielen Fällen praktisch cht zu entsprechen ist.

b) Die elektrolytische Reduktion durch Ladungsänderung.

Der Vorgang einer elektrolytischen Reduktion durch Ladungsänderung be-ht im wesentlichen auf einer ähnlichen Verschiebung eines elektrochemischen

Gleichgewichts durch kathodische Polarisierung, wie etwa die kathodische Metall-abscheidung: es handelt sich bei beiden Fällen um umkehrbare Vorgänge. Es wurde oben (S. 128) schon gezeigt, daß an einer Elektrode, welche z. B. mit einer Ferro-Ferri-Lösung im elektrischen Gleichgewicht ist, auch das Gleichgewicht $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$ herrscht. Für dieses verlangt das Massenwirkungsgesetz

(1) $$\frac{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}} \times c_H}{c_{Fe^{\cdot\cdot}} \times c_{H^{\cdot}}} = \text{konst.}$$

Bezeichnet P_H den elektrolytischen Lösungsdruck der jenem Gleichgewicht entsprechenden Wasserstoffkonzentration in der Elektrode, $p_{H^{\cdot}}$ den zugehörigen osmotischen Druck des $H^{\cdot}$ in der Lösung, so folgt, da P_H proportional c_H und $p_{H^{\cdot}}$ proportional $c_{H^{\cdot}}$ ist, daß auch ist

(1a) $$\frac{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}} \times P_H}{c_{Fe^{\cdot\cdot}} \times p_{H^{\cdot}}} = \text{konst.} = k \quad .$$

Das Potential der gedachten Elektrode kann daher ebensowohl durch

$$+\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{p_{H^{\cdot}}}$$

wie durch

(2) $$+\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln k \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$$

ausgedrückt werden.

Werden nun einer so auf ihrem Eigenpotential oder „natürlichen" Potential befindlichen Elektrode von außen negative Ladungen zugeführt, wird also im Sinne unserer Bezeichnungsweise ihr Potential positiver gemacht, so kann die Folge der dadurch hervorgerufenen Verschiebung des elektrischen Gleichgewichts nur eine Erhöhung von P_H auf Kosten verschwindender $H^{\cdot}$ sein (vgl. S. 165), und diese muß begleitet sein von einer Änderung des Konzentrationsverhältnisses $\frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$ zu ungunsten von $c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ zugunsten von $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$, d. h. es muß Reduktion von Ferri- zu Ferroion stattfinden. Da also die Stromwirkung diesen Ionenvorgang hervorruft und man sie nach Formel (2) formal auch so behandeln kann, als bestände sie nur in diesem, so kann man den kathodischen Vorgang auch schreiben:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$$

analog

$$Ag^{\cdot} + \ominus \rightarrow Ag \quad ,$$

wobei man jedoch aus den schon bei Besprechung der elektromotorischen Betätigung einer Ferri-Ferro-Elektrode erörterten Gründen wieder zu berücksichtigen hat, daß die erstere Gleichung nur der vereinfachte Ausdruck eines in Wirklichkeit wohl nicht ohne Mitwirkung des Wasserstoffs verlaufenden Vorganges ist.

Polarisiert man dagegen die gedachte Elektrode durch Zuführung positiver Ladungen, also anodisch, macht man also ihr Potential negativer, so müssen in ihr $H^{\cdot}$ entstehen, also P_H sich vermindern, womit eine Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses $\frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$ zugunsten von $c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$, also eine Oxydation von Ferro- zu Ferri-Ion eintreten muß. Auch hier besteht rein formal die Analogie:

$$Fe^{\cdot\cdot} + \oplus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

$$Ag + \oplus \rightarrow Ag^{\cdot} \quad .$$

Ganz ähnlich kann man sich das Verhalten einer Jodelektrode vorstellen, wenn man an ihr bei ihrem natürlichen Potential das Gleichgewicht $J_2 + 2H \rightleftarrows 2J'$ $+ 2H^{\cdot}$ annimmt. Dieses Potential ist also, wenn P_H und $p_{H^{\cdot}}$ sich jetzt auf die i

leichgewicht herrschenden H- bzw. $H^{\cdot}$-Konzentration beziehen, ebensogut

$$+\varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_H}{p_{H^{\cdot}}}\right)^2$$

$$-\varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k' c_{J_2}}{(c_{J'})^2}$$

ken. Durch kathodische Polarisierung muß sich hierbei c_{J_2} vermindern, ıen Vorgang, den man

$$J_2 + 2\ominus \rightarrow 2J'$$

ı kann, also durch eine Reduktion, während bei anodischer Polarisation vermehren muß durch den Vorgang

$$2J' + 2\oplus \rightarrow J_2 \quad ,$$

ydation.

e nun an einer Silberelektrode, welche in Silberlösung taucht, mit beher Stromstärke Silberabscheidung vor sich geht, sowie ihr von außen Ladungen, Silberauflösung aber, sobald ihr positive Ladungen aufgezwungen so findet auch an einer Ferro-Ferri-Elektrode oder an einer Jodelektrode ıodischer Polarisierung über das Eigenpotential hinaus alsbald Reduktion, sprechender anodischer Polarisierung alsbald Oxydation statt, und zwar d mit beträchtlicher, mit stärker werdender Polarisierung rasch ansteigender ärke. Denn in allen drei gedachten Fällen handelt es sich um Ionen-ge, und solche dürfen wir ja (S. 170) im allgemeinen als mit nahezu ch großer Geschwindigkeit verlaufend annehmen, also nicht durch merkliche tände beeinträchtigt, welche sie hindern, sich zu vollziehen, wenn hierzu e Gelegenheit bietet. Sobald also durch Überschreiten des Eigenpotentials Elektrode nach der einen oder anderen Richtung die Möglichkeit eines ions- oder Oxydationsvorganges gegeben ist, wird dieser auch mit erheblicher rindigkeit, also erheblicher Stromstärke eintreten. Für elektrolytische Re-ıen (und Oxydationen) unter Ladungsänderungen muß also die Stromstärke-ıngskurve nach Überschreiten des Eigenpotentials der vorliegenden Lösung ansteigen; F. Haber und R. Russ[1]) haben dies auch für eine Jodjodwasser-ıung durch sorgfältige Untersuchungen bestätigt (s. Fig. 73 auf S. 303).

iegenüber einer kathodischen Metallabscheidung tritt nun aber bei diesen tionen ein Unterschied hervor. Denken wir uns eine Metallelektrode in letallsalzlösung tauchend, so daß ihr Potential $+\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$ wäre, und ieren diese um einen bestimmten kleinen Betrag $\Delta\varepsilon$ über ihr Eigenpotential kathodisch, während wir die Konzentration der Metallionen in der Lösung nt und durch geeignete Rührung auch an der Kathode auf bestimmtem e (S. 167) halten, so wird die durch die Polarisierung bewirkte Störung leichgewichtes zwischen Kathode und Lösung einen Strom von konstanter hervorrufen, da die Geschwindigkeit der Metallabscheidung nur durch die-der Nachlieferung der Metallionen aus der Lösung an die Kathode be-ist, bei konstanter Konzentration des gut bewegten Elektrolyten also sehr ach Stromschluß unveränderlich ist. Die Metallabscheidung kann angesichts onstanz von P an der gegenseitigen Entfernung von $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ und ε nichts

n Falle der Reduktion eines in der Lösung vorhandenen Stoffes zu einem lls in der Lösung verbleibenden, also mit veränderlicher, und zwar steigen-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 47, 257 (1904).

der Konzentration in dieser auftretenden Ion wird nun aber durch den Fort der Reduktion das natürliche Potential der Lösung, als welche wieder Ferri-Ferro-Lösung angenommen sei, also der Betrag $+\varepsilon_1 = \frac{RT}{F} \ln k \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$, dau verändert. Nehmen wir an, daß auf irgend eine Weise, etwa durch Anwe einer mit dem festen Stoff in Berührung befindlichen, also dauernd gesätt Lösung des Oxydationsmittels, dessen Konzentration konstant bleibt, so mu durch Anreichern des Reduktionsproduktes im Elektrolyten immer positiver we Ist nun das durch kathodische Polarisierung anfangs angelegte Potential um gewissen Betrag, etwa $\Delta\varepsilon_1$, positiver als ε_1, so entspricht es diesem Umst daß unmittelbar an der Kathode ein Verhältnis $\frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$ herrscht, in welchem etwas kleiner ist als im übrigen Elektrolyten, und $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$ um den gleichen Be größer, weil $Fe^{\cdot\cdot}$ eben aus $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ durch Reduktion entstanden ist. Wird auch durch geeignete Bewegung des Elektrolyten dafür gesorgt, daß $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ Kathode mit konstanter Geschwindigkeit immer zugeführt wird, so muß zugleich, da, sofern Wiederoxydation an der Anode verhindert ist, im gan Elektrolyten $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$ durch den Reduktionsvorgang gesteigert wird, sein Wert an Kathode immer höher steigen. Damit wird der Abstand des Eigenpotentials Elektrolyten vom angelegten konstanten Kathodenpotential, also der Betrag immer kleiner und konvergiert gegen Null. Die Stromstärke wird infolgedes auch bei guter Bewegung des Elektrolyten stetig von ihrem Anfangswert auf Null abfallen, wenn das Kathodenpotential konstant bleibt. Soll ande seits die Stromstärke konstant bleiben, so muß man in dem Maße, wie die Redukt fortschreitet, das Kathodenpotential immer positiver machen. Schneller als oben gedachten Falle, „polarisiert" sich, wie man es bezeichnet, die Elektro wenn während der Elektrolyse auch die Konzentration des Oxydationsmittels der Lösung veränderlich ist, also sich vermindert.

Der eben erörterte Unterschied der Metallabscheidung (nicht polarisierbar Elektrode) und der elektrolytischen Reduktion durch Ladungsänderung (polarisie bare Elektrode) macht sich bei Aufnahme der Strom-Spannungskurve dadurc geltend, daß diese im letzteren Falle nach Überschreiten des natürlichen Po tentials der Elektrode nicht so steil ansteigt als im ersteren.

c) Elektrolytische Reduktion unter Verminderung des Sauerstoffgehalt der Molekel des reduzierbaren Körpers.

1. Die Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeit für diese elektrochemischen Vorgäng

Bei der elektrolytischen Reduktion unter Verminderung des Sauerstoffgehalts des Oxydationsmittels ist wiederum bei einem Kathodenpotential, welches unte halb des zur Wasserstoffentwicklung erforderlichen liegt, Stromdurchgang nur i dem Maße möglich, als der entladene Wasserstoff durch den Depolarisator ve braucht wird. Aber die Wechselwirkung dieser beiden Stoffe ist hier keine solch welche wie die Änderung von Ionenladungen außerordentlich schnell verläuf sondern sie vollzieht sich im allgemeinen mit nur endlicher Geschwindigkei wie solches für rein chemische Oxydationen und Reduktionen organischer Körpe allgemein bekannt ist. Das Verdienst, auf diesen für die Theorie der elektro lytischen Reduktion grundlegenden Punkt zuerst hingewiesen zu haben, gebüh F. Haber[1]).

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 32, 193 (1900); Zeitschr. angew. Ch. 1900, 433; Zeitschr. Elektro 7. 304 (1900).

Erinnern wir uns der Berthollet-Nernstschen Auffassung (S. 171) der Reaktions-chwindigkeiten:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Triebkraft}}{\text{Widerstand}},$$

heißt das im vorliegenden Falle, daß, auch wenn die Möglichkeit für die chselwirkung von Wasserstoff und Depolarisator dem Kathodenpotential, also Triebkraft nach besteht, diese sich noch nicht in irgend erheblichem Maße betätigen braucht, wenn dieser Betätigung merkliche Widerstände entgegen-hen. Man sieht aber auch, daß man die Reaktionsgeschwindigkeit, hier also Stromstärke, steigern, die Widerstände überwinden kann durch Erhöhung der iebkraft, also hier des Kathodenpotentials, unter welchem man die Wasser-ffionen sich entladen läßt.

Die Möglichkeit für den Beginn der Depolarisation ist gegeben, sowie man s Kathodenpotential über das Eigenpotential der Elektrode im vorliegenden ektrolyten von außen her steigert. Daß dieses Eigenpotential von Oxydations-itteln, welche bei ihrer Betätigung keine Änderungen von Ionenladungen be-iken, bald — für umkehrbare Wirkungen — einem Gleichgewicht entspricht, ld — bei nicht umkehrbaren Wirkungen — weit von einem solchen entfernt gen und dann sehr unbestimmt sein kann, wurde in Kapitel 8 (S. 134 und 135) zeigt. Nehmen wir ein Potential der ersteren Art an, also ein wirkliches Gleich-wichtspotential, z. B. das einer Elektrode, welche in eine Lösung von Chinon d Hydrochinon taucht, ein Potential, welches wir oben (S. 134) als völlig analog m einer Ferri-Ferro-Elektrode oder einer Jod-Jodid-Elektrode kennen lernten, folgt, da der Reduktion des Chinons (wie der Oxydation des Hydrochinons) wisse Reaktionswiderstände entgegenstehen, daß durch eine geringe kathodische er anodische Polarisierung über das Gleichgewichtspotential der Lösung hinaus ch keineswegs ein schnelles Ansteigen des Stromdurchganges hervorgerufen wird, ndern daß zur Herbeiführung desselben erst die Polarisierung erheblich, und ar so weit gesteigert werden muß, daß die Reduktion des Chinons (bzw. die xydation des Hydrochinons) mit einer einen stärkeren Stromdurchtritt gestatten-en Geschwindigkeit sich vollzieht. Dieser wichtige Unterschied der beiden hier handelten Arten der elek-trolytischen Reduktion (und Oxydation) ist von F. Haber und R. Russ[1]) klargestellt und experimentell bewie-sen worden.

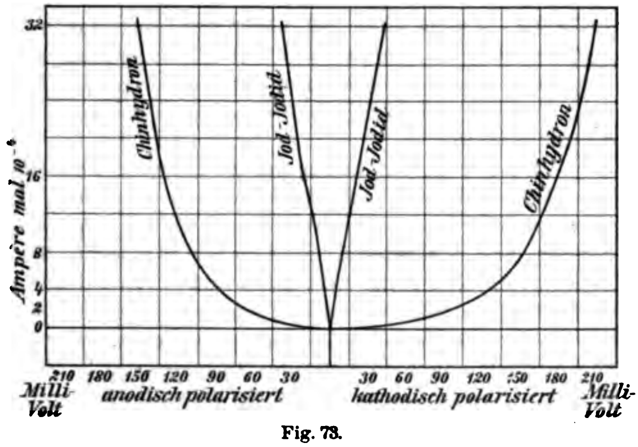


Fig. 73.

Den Sachverhalt er-läutern die folgenden Ver-suchsergebnisse[2]), welche an einer glatten Platinelek-trode gewonnen wurden, als diese einerseits in einer Lösung von Chinhydron, der Verbindung gleicher Molekeln von Chinon und Hydrochinon $C_6H_4O_2$, $C_6H_4(OH)_2$, andererseits in einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure mit ansteigendem Potential erst kathodisch, dann anodisch polarisiert wurde.

In der Kurvenzeichnung Fig. 73 sind die Abstände der beobachteten Poten-tiale vom natürlichen Potential der betreffenden Elektrode als Abszissen, die zu-

[1]) Zeitschr. physik. Ch. 47, 257 (1904).

[2]) A. a. O. S. 316, Versuch IIa und IIb; S. 326, Versuch a und b.

Strom in Ampere × 10⁻⁴ auf 1,5 qcm	Potential bei kathodischer Polarisierung	Abstand vom natürlichen Potential in Volt	Potential bei anodischer Polarisierung in Volt	Abstand vom natürlichen Potential in Volt
1. Der Elektrolyt enthält 0,2 Grammäquivalente Chinhydron in 1 Liter				
0	− 0,6600		− 0,6600	
0,25	− 0,6296	+ 0,0304	− 0,6851	− 0,0251
0,5	− 0,6102	+ 0,0498	− 0,7001	− 0,0401
1	− 0,5881	+ 0,0719	− 0,7170	− 0,0570
2	− 0,5624	+ 0,0976	− 0,7340	− 0,0740
4	− 0,5348	+ 0,1252	− 0,7515	− 0,0915
8	− 0,5074	+ 0,1526	− 0,7695	− 0,1095
16	− 0,4820	+ 0,1780	− 0,7885	− 0,1285
32	− 0,4525	+ 0,2075	− 0,8083	− 0,1483
64	− 0,4221	+ 0,2379	− 0,8301	− 0,1701
2. Elektrolyt enthält 0,2012 Grammäquivalente Jod und 0,0726 Grammäquivalente Jodwasserstoff in 1 Liter				
0	− 0,6737		− 0,6745	
0,25	− 0,6733	+ 0,0004	− 0,6745	− 0,0000
0,5	− 0,6728	+ 0,0009	− 0,6745	− 0,0000
1	− 0,6720	+ 0,0017	− 0,6750	− 0,0005
2	− 0,6708	+ 0,0029	− 0,6765	− 0,0020
4	− 0,6680	+ 0,0057	− 0,6787	− 0,0042
8	− 0,6636	+ 0,0101	− 0,6829	− 0,0084
16	− 0,6533	+ 0,0204	− 0,6917	− 0,0172
32	− 0,6292	+ 0,0445	− 0,7098	− 0,0353
64	− 0,562	+ 0,111	− 0,7424	− 0,0619

gehörigen Stromstärken als Ordinaten eingetragen, und man sieht, wie i Jodjodwasserstoffsäure alsbald bei Überschreiten des natürlichen Potential hafter Stromdurchgang eintritt, während beim Chinhydron hierzu erst eine liche Potentialsteigerung sowohl bei kathodischer wie bei anodischer Polaris erforderlich ist.

Während in gut bewegtem Elektrolyten Elektroden aus Metallen, welc ihrer Lösung vom Strome abscheidbar sind, in den Lösungen ihrer einfachen im allgemeinen nur sehr wenig über ihr Eigenpotential hinaus polarisiert w können, und Elektroden, an denen Änderungen der Ionenladungen ledigli Elektrolyten sich vollziehen, schon etwas erheblicher, wenn auch immer noch über ihr Eigenpotential sich polarisieren lassen, gestatten solche Elektrode denen der ihr Potential bestimmende Vorgang nur mit beschränkter Geschw keit verläuft, auch in bewegter Lösung sehr beträchtliche Polarisierung üb Gleichgewichtspotential hinaus, bis lebhafter Stromdurchtritt durch sie erfolg hier erörterten Unterschiede sind also, wie man sieht, nur graduelle.

II. Über die Beziehung des Kathodenpotentials zur Stromstärke und zur Konzen des Depolarisators bei elektrolytischen Reduktionen im engeren Sinne.

Der eben gekennzeichnete Unterschied der elektrolytischen Redukt welche unter Ladungsänderung, und derjenigen, welche unter Änderung des stoff- bzw. Wasserstoffgehalts der Depolarisatoren verlaufen, lehrt, daß bei Vor

ɪzteren Art das natürliche Potential der Elektrode gegen den Elektrolyten m gleichen Sinne maßgebend ist für den „Beginn" des Vorganges wie bei eaktionen. Es ist daher auch für die theoretische Behandlung solcher lytischen Reduktionen nicht von ausschlaggebender Bedeutung, daß wir die tionspotentiale vieler nicht umkehrbarer Oxydationsvorgänge nur unsicher ɪ. Unter Berücksichtigung der Geschwindigkeit solcher elektrolytischen Re-nen ist aber ihre Theorie von HABER[1]) eingehend entwickelt worden.

ɪls reduzierbare Körper kommen hierbei sowohl Ionen, wie NO_3', NO_2', ClO', als auch Nichtelektrolyte, wie $C_6H_5NO_2$, $C_6H_4O_2$, CH_3COCH_3, ge. Ein grundsätzlicher Unterschied beider Stoffarten für den Verlauf der tion besteht nicht, da es sich bei allen jenen Fällen nur um eine Ent-g von Sauerstoff aus dem Depolarisator handelt. Sollen Nichtelektrolyte ert werden, so ist zur Ermöglichung des Stromdurchganges, der Elektro-er Lösung, ein Elektrolyt hinzuzufügen, welcher an der Kathode Wasserstoff ɔen vermag. Je nachdem dieser eine Säure oder ein Alkalisalz, bzw. freies ist, herrscht an der Kathode saure oder alkalische Reaktion, wodurch der ɪf der Reduktion gelegentlich verschiedenartig beeinflußt werden kann. ich kann man auch bei der Reduktion sauerstoffhaltiger Ionen den Elektro-an der Kathode bald sauer, bald alkalisch halten.

ɪehmen wir nun an, daß an der Kathode eine elektrolytische Reduktion im der Gleichungen

$$RO + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow R + H_2O$$

$$R_1 + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow RH_2$$

ich geht. Die elektrische Energie, welche hierzu erforderlich ist, wollen ɑrch die Formel

$$E = RT \ln \frac{C_H}{c_{H^{\cdot}}}$$

ücken, in welcher C_H die während des Vorganges in der Elektrodenober-ɜ herrschende, dauernd vom Depolarisator verminderte und vom Strome ɪzte Wasserstoffkonzentration ist, während $c_{H^{\cdot}}$ sich auf den Elektrolyten bezieht.

Die Geschwindigkeit eines Vorganges, wie er etwa der ersteren der obigen ɔhungen entspricht, und den wir als einen eindeutig, nicht umkehrbar, ɪufenden annehmen wollen, wird für konstante Temperatur nach den Gesetzen chemischen Massenwirkung ausgedrückt durch die Formel:

$$-\frac{dC_{RO}}{dt} = k\,C_{RO}\,(C_H)^2 \quad .$$

Hierin bedeutet — dC_{RO} die Konzentrationsverminderung, welche RO in der ɪen Zeitdauer dt erfährt, das Verhältnis beider entspricht also dem in der ɪeinheit von der Reaktion vollzogenen Umsatze, der Reaktionsgeschwindigkeit. ɪ hier nur von solchen elektrolytischen Vorgängen die Rede sein soll, welche ɪ der theoretischen Stromausbeute verlaufen, so ist die in der Zeiteinheit bewirkte ɪzentrationsverminderung von RO der Stromstärke J proportional:

(6) $$-\frac{dC_{RO}}{dt} = k'J \quad .$$

Aus (5) und (6) folgt unter Zusammenziehung der Konstanten

$$J = k''\,C_{RO}\,(C_H)^2$$

(7) $$\text{bzw. } C_H = \left(\frac{J}{k''\,C_{RO}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad .$$

[1]) A. a. O.

Setzt man diesen Wert von C_H in (4) ein, so erhält man;

$$(8)\qquad E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{k'' C_{RO} (c_{H'})^2} \;.$$

Hält man während des Prozesses $c_{H'}$ konstant, was meist leicht mit befrie Annäherung zu erreichen ist, so kann auch $(c_{H'})^2$ in die Konstante mit ei werden, und man erhält schließlich

$$(9)\qquad E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{k_1 \cdot C_{RO}} \;,$$

wofür man auch schreiben kann

$$(10)\qquad E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{C_{RO}} - \text{konst.}$$

Die Konstante k_1 in (9) ist also, wie aus dieser Entwicklung he ein Multiplum von k in (5), also der Reaktionsgeschwindigkeitskonsta fraglichen Vorganges. Der Wert C_{RO} ist natürlich die unmittelbar an (trode herrschende Konz des Depolarisators. Sie k durch die an der Elektr tretenden Verarmungsers gen kleiner sein als in ent Teilen des Elektrolyten. man aber durch Wahl ei zu großen Stromdichte u lebhafte Bewegung des lyten das Bestehen wesen dünnterer Lösungen an (trode aus, so entspricht (zum Ausdruck kommende mische Beziehung zwisch trischer Energie, also au Kathodenpotential, und d(stärke, bzw. zwischen je der Konzentration des Depolarisators in vielen von F. Haber[1]) und von l genau studierten Fällen den Tatsachen. Die genannten Beziehungen la stets durch Kurven[3]), wie sie in der nebenstehenden Figur 74 gezeich wiedergeben. In dieser stellt die ausgezogene Kurve den Einfluß we(Stromstärken auf das Kathodenpotential dar; erstere sind auf der recht nate der Figur verzeichnet. Die punktierte Kurve zeigt den Einfluß we(Konzentrationen, welche auf der linken Ordinate verzeichnet sind, Kathodenpotential.

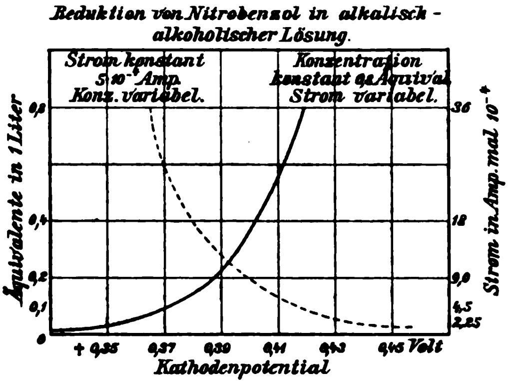


Fig. 74.

Bei der sorgfältigen Verfolgung dieser Dinge zeigte sich nun aber, Gleichung von der Form (9) den Beobachtungen quantitativ nicht ga entsprach, sondern daß die rechte Seite der Gleichung zur genauen Wi der Tatsachen noch mit einem Faktor x multipliziert werden muß, welch(ist als 1. Genauer wird die fragliche Beziehung also wiedergegeben du

$$(11)\qquad E = x \cdot \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{k_1 \cdot C_{RO}} \;,$$

d. h. die für eine elektrolytische Reduktion wirklich gebrauchte elektrisch

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.
[3]) Nach Vers. 3 u. 6a a. a. O.

etwas größer, als sie sich nach der Theorie ergibt, wenn man, wie es geschah, i der Vorstellung ausgeht, daß der Depolarisator unmittelbar auf den in der ktrodenoberfläche abgeschiedenen Wasserstoff einwirkt. Es dürfte aber nach Haber und R. Russ zutreffender sein, den abgeschiedenen Wasserstoff auch t, wo er nicht in die Atmosphäre entweicht, ganz so wie es oben (S. 183 188) für letzteren Fall geschah, als eine, hier besonders dünne, die Elektrode ckende Gashaut zu denken, welche vom Depolarisator immer weggefressen, Strome wieder ergänzt wird. Hierzu aber muß der Strom, wie es oben dar- tan wurde, gewissermaßen von jenseits der Gashaut her Ionen an dieser zur ladung bringen, d. h. er hat eine größere elektrische Arbeit zu leisten, als die Ionenladungen nur durch das in der Helmholtzschen Doppelschicht genommene, ideal dünne Dielektrikum hindurch zur Abgabe an die Elektrode langten. Der Faktor x erwies sich für gegebene Arbeitsbedingungen als eine nstante.

Fügen wir schließlich noch den Fall einer umkehrbaren elektrolytischen duktion an, ein Fall, welcher praktisch freilich gegenüber dem erstbesprochenen r zurückzutreten scheint, so nimmt für einen solchen die Formel der Reaktions- schwindigkeit den Ausdruck an:

$$-\frac{dC_{RO}}{dt} = k\,C_{RO}(C_H)^2 - k''' C_R C_{H_2O} \quad , \tag{12}$$

in solchem Falle der durch die elektrolytische Reduktion entstandene Körper R Sinne der Gleichung

$$R + H_2O \rightarrow RO + 2H^{\cdot} + 2\ominus \quad ,$$

der Reduktion entgegen, sich zu betätigen strebt. In nicht zu konzentrierter sseriger Lösung darf die Konzentration des Wassers als konstant gelten; man n daher für (12) auch schreiben:

$$-\frac{dC_{RO}}{dt} = k\,C_{RO}(C_H)^2 - k'''' C_R \quad . \tag{12a}$$

In ähnlicher Weise wie oben gelangt man dann hier für konstante $H^{\cdot}$-Kon- ntration zu der Formel

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J + k_2 C_R}{k_1 C_{RO}} \quad . \tag{13}$$

Auch hier muß zum Anschluß der Theorie an die Beobachtungen ein Faktor $x > 1$ eingeführt werden. Die so erhaltene Formel:

$$E = x \cdot \frac{RT}{2} \ln \frac{J + k_2 C_R}{k_1 C_{RO}} \tag{14}$$

urde durch die Beobachtungen von F. Haber und R. Russ für die Reduktion des Chinons auf das beste bestätigt.

III. Katalytische Einflüsse des Kathodenmaterials.

Für nicht umkehrbar verlaufende elektrolytische Reduktionen, wie z. B. die des Nitrobenzols, zeigt Formel (11), daß deren Verlauf von zwei Konstanten x und k_1 abhängt, in welch letzterer die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Ein- wirkung des Depolarisators auf den elektrolytischen Wasserstoff enthalten ist. Er- nert man sich, daß dieser, wie in Kapitel 11 (S. 196—200) gezeigt wurde, in len Fällen so entsteht, daß zunächst Wasserstofflegierungen des Kathoden- aterials sich bilden, oder daß er von anfangs erzeugten Alkali- oder Erdalkali- tallegierungen des Kathodenmaterials erst entwickelt wird, so ergibt sich die glichkeit, daß je nach dem Wege, auf welchem bei einem gegebenen Kathoden-

potential der Wasserstoff frei wird, er mit verschiedener Geschwindigkeit auf Depolarisator wird wirken können. Daraus folgt, daß für den Verlauf elek lytischer Reduktionen das Kathodenmaterial von sehr wichtigem Einfluß sein

Es kommt hinzu, daß oft lösliche Metalle, zumal im feinverteilten Zust kräftige Reduktionsmittel sind. Alsdann können solche auf einer Kathode handenen Metalle, ganz wie der kathodisch abgeschiedene Wasserstoff, chemisch auf den Depolarisator wirken, indem sie selbst als Ionen in den Elek lyten übergehen. Diese werden dann vom Strome wieder entladen und leicht in schwammiger Form, reduzieren wieder usf.

Wie immer nun der Mechanismus dieser Einflüsse des Kathodenmaterials denken sein mag, ihr Wesen besteht darin, daß die verschiedenen Kathod metalle Änderungen in der Geschwindigkeit der elektrolytischen Reduktionen beiführen können, und zwar ohne daß ihre Menge durch die Reaktion Änderung erfährt. Derartige Wirkungen lernten wir oben (S. 135) als katal tische[1]) kennen. Es ist also zu erwarten, daß das Elektrodenmaterial man fach katalytisch auf elektrolytische Reduktionen einwirken, der Faktor k_1 in also in seinem Betrage vom Elektrodenmaterial abhängen wird.

Mancherlei, auf den ersten Blick recht überraschende Beobachtungen in dieser Richtung lagen vor, ehe ihre theoretische Deutung gefunden war. So an Zink- oder Bleikathoden Nitrobenzol in saurer Lösung weit reichlicher Anilin vom Strome reduziert als an Platinkathoden[2]), an welchen der Strom bis zum Phenylhydroxylamin reduziert. Parallel damit geht, daß Metalle, welchen Anilin elektrolytisch entsteht, ihrerseits sehr leicht Phenylhydroxyl rein chemisch zu Anilin reduzieren[3]). Weitere Beispiele sind: die Reduktion Salpetersäure zu Ammoniak erfolgt besonders leicht an Kupferkathoden[4]); Nit werden nur bis zu Nitriten reduziert an mit Kupferschwamm bedeckten Kathod welcher den gleichen Vorgang auch rein chemisch bewirken kann[5]); chlors Salze unterliegen im allgemeinen nicht der elektrolytischen Reduktion, fallen aber — entsprechend der besonders leichten chemischen Reduzierbarkeit d Chlorsäure durch Eisen[6]) — an Eisen kathoden sehr stark anheim[7]), während angesäuerte Chloratlösungen an Zi leichter als an Kadmium und an diese leichter als an Platin elektrolytis reduzierbar sind[8]). Indigo wird re chemisch durch Zink und elektrolytis allein an Zinkkathoden zu Indigwe reduziert[9]), usf.

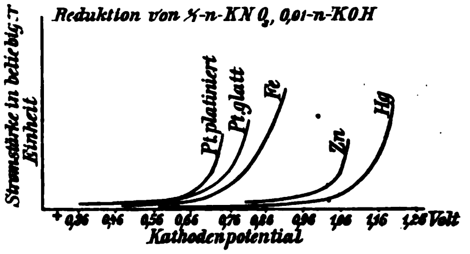


Fig. 75.

Diese Verhältnisse hat zue E. Müller[10]) theoretisch näher unte sucht und dabei vor allem experimentell festgestellt, daß zur Erzielung einer ge wissen Stromstärke bei Gegenwart eines Depolarisators an verschiedenen Metall sehr verschiedene Kathodenpotentiale erforderlich sind. Die nebenstehenden, f die Reduktion einer Salpeterlösung gewonnenen Kurven erläutern dies (Fig. 7

---

[1]) Es ist auch möglich, daß irgend welche im Elektrolyten vorhandenen Stoffe elektrolytische Reduktionen als Katalysatoren wirken. Wir werden weiter unten (S. 321) Titansalzen solche Stoffe kennen lernen.

[2]) K. Elbs, Zeitschr. Elektroch. 2, 473 (1895).

[3]) A. Chilesotti, Zeitschr. Elektroch. 7, 718 (1901).

[4]) K. Ulsch, Zeitschr. analyt. Ch. 30, 11; Zeitschr. Elektroch. 8, 546 (1896).

[5]) E. Müller u. J. Weber, Zeitschr. Elektroch. 9, 955 (1903).

[6]) W. S. Hendrixson, Amer. Chem. Journ. 32, 242 (1904).

[7]) F. Foerster, Zeitschr. Elektroch. 4, 386 (1898).

[8]) A. Voege, Journ. phys. Chem. 3, 577 (1899).

[9]) A. Binz u. A. Hagenbach, Zeitschr. Elektroch. 5, 103 (1898) u. 6, 261 (1899).

[10]) Zeitschr. anorgan. Ch. 26, 1 (1900).

;en, **daß die Wirkung der verschiedenen Kathodenmaterialien wesentlich** r **parallel zur Achse der Potentiale erfolgenden Verschiebung der Strom**alkurven **besteht.** Ganz Ähnliches hat später R. Russ[1]) für eine Anzahl :duktionsprozessen festgestellt. Die in Fig. 76 wiedergegebenen Kurven die von ihm gefundene Beziehung von Kathodenpotential und Stromstärke Reduktion von Nitrobenzol in alkoholischer Natronlauge an verschiedenen denmaterialien.

:hreibt man die Gleichung (11) in die Form

$$E + x \frac{RT}{2} \ln k_1 C_{RO} = x \frac{RT}{2} \ln J \quad ,$$

ıt man, daß bei gegebenem Betrage von C_{RO} je nach der Größe von E ein mehr oder weniger erheblicher, konstanter Betrag zu addieren ı einen bestimmten Wert von erreichen, d. h. durch wech- Beträge von k_1 wird eine ıiebung der Strom-Potential- ı parallel zur E-Achse hervor- n. Wenn nun tatsächlich in Fällen beobachtet ist, daß influß des Elektrodenmaterials er solchen Parallelverschiebung rom-Potentialkurven besteht, so mit erwiesen, daß der oben prochenen Erwartung gemäß Einfluß des Kathodenmaterials ıer Änderung von k_1 zum Aus- kommt. Damit ist dieser kata- ıe Einfluß auch zahlenmäßig zu eln.

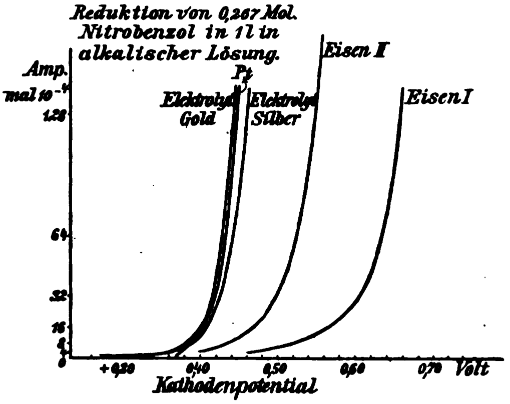


Fig. 76.

Ein Blick auf die Kurven Fig. 75 und 76 lehrt nun aber, daß der Einfluß des odenmaterials nicht ausschließlich in einer Parallelverschiebung der Kurven t, sondern daß diese auch von Fall zu Fall etwas verschiedene Krümmung ı. Für eine logarithmische Kurve $x = a\,l\,y$ bestimmt der Parameter a die mung. Wir werden also einen weiteren Einfluß des Elektrodenmaterials en Betrag des Faktors x aus obigen Kurven folgern. Angesichts der oben rten Bedeutung dieses Faktors ist dies auch nur zu erwarten, da die Ad- on einer dünnen Gashaut an wechselnden Materialien offenbar in verschie- Art und Stärke stattfinden kann.

Der Einfluß des Elektrodenmaterials auf den Verlauf elektrolytischer Reduk- ı ist nun nicht allein von seiner chemischen Natur abhängig. Von großer ıigkeit ist auch die Beschaffenheit der Oberfläche: ist diese rauh oder gar ımmig, so erfolgt die Reduktion des Depolarisators leichter, als wenn sie ist. Von sehr erheblicher Bedeutung kann auch nach R. Russ die Vor- ıichte einer Elektrode werden, indem ihre Vorpolarisierung in Abwesenheit Depolarisators, also unter Wasserstoffentwicklung, die spätere Reduktion :lben oft sehr zu erleichtern vermag. Der durch solche Vorpolarisierung Elektrode erteilte Zustand ist ein nur vorübergehender; er verschwindet ıell bei Stromunterbrechung, langsam, wenn an ihr elektrolytische Reduktion e Wasserstoffentwicklung stattfindet. In Kurvenzeichnung Fig. 76 entspricht mit Eisen I bezeichnete Kurve einer nicht vorpolarisierten, die mit Eisen II eichnete einer stark unter Wasserstoffentwicklung vorpolarisierten Eisenkathode.

---

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 44, 641 (1900).

Wie außerordentlich stark die Vorgeschichte der Elektrode den Wert beeinflussen kann, zeigen folgende für die Reduktion von Hypochloritlö ermittelten Werte.

Metall und Vorbehandlung der Elektrode	Konzentration des Hypochlorits in Äquivalenten in 1 Liter	Kathodenpotential in Volt bei Strom $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ Ampere auf 1,5 qcm	Funktion $E = a \log \frac{J}{k_1 C_{RO}}$ für $T = 273 + 25°$
Platin, ohne Vorpolarisierung	0,057	—	$E = 0{,}2036 \log \frac{J}{0{,}0301 \cdot 1}$
Platin, lange und stark vorpolarisiert	0,8	— 0,4520	$E = 0{,}0996 \log \frac{J}{8310 \cdot 1}$
Elektrolyt-Gold, schwach vorpolarisiert	0,457	—	$E = 0{,}1798 \log \frac{J}{5{,}22 \cdot 10}$
Eisen, stark vorpolarisiert	0,8	— 0,0870	$E = 0{,}1444 \log \frac{J}{0{,}131 \cdot 1}$
Eisen, schwach vorpolarisiert	0,8	— 0,0825	—

Da das Kathodenmaterial elektrolytische Reduktionen infolge seiner ı baren oder unmittelbaren Wechselwirkung mit dem Depolarisator beeinflu liegt auf der Hand, daß bei verschiedenen Depolarisatoren bald das eine, das andere Metall das günstigste Kathodenmaterial sein wird[1]. Auch der gang von alkalischem zu saurem Elektrolyten beeinflußt die Wirksamke Metalle verschiedenartig. Die folgenden den Messungen von Russ entnomı Werte erläutern dies.

Elektrodenmetall	Depolarisator Nitrobenzol 0,267 Mol in 1 Liter		Depolarisator p-Nitrophenol 0,066 Mol in 1 Liter
	in alkoholisch-alkalischer Lösung	in alkoholisch-saurer Lösung	in alkoholisch-alkalischer Lösung
	Kathodenpotential bei $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ Amp. auf 1,5 qcm	Kathodenpotential bei $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ Amp. auf 1,5 qcm	Kathodenpotential bei $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ Amp. auf 1,5 qcm
Elektrolyt-Gold	+ 0,4012 Volt	— 0,1057 Volt	+ 0,5654 Volt
Blankes Platin	+ 0,4050 „	+ 0,0674 „	+ 0,5758 „
Elektrolyt-Silber	+ 0,4085 „	—	+ 0,5538 „
Gewalztes Silber	—	—	+ 0,5633 „
Eisen[2]	+ 0,5510 „	—	+ 0,5970 „
Nickel[2]	+ 0,7058 „	—	+ 0,5816 „

IV. Einfluß der Temperatur auf elektrolytische Reduktionen.

Daß die Temperatur auf den Verlauf elektrolytischer Reduktionen vor fluß sein muß, lehren die Betrachtungen in Abschnitt II; Formel (11) zeigt eine Änderung der Temperatur zunächst die Krümmung der Strom-Potential

[1]) Vgl. auch W. Löb und J. Schmitt, Zeitschr. Elektroch. 10, 756 (1904).
[2]) Die Elektroden sind nicht vorpolarisiert.

3, da die für den Faktor x bestimmende Adsorption einer Gashaut :mperatur abhängt. Andererseits aber beschleunigt die Steigerung der : stets in sehr erheblichem Maße die Geschwindigkeit eindeutig ver- 'orgänge. In Formel (11) wird also mit steigender Temperatur vor rößer werden, d. h. je höher diese ist, ein um so niederes Kathoden- st zur Erzielung einer bestimmten Stromstärke erforderlich. Dem durchaus die Erfahrung.

V. *Stufenweise Reduktion.*

oft kommt es vor, daß ein Depolarisator nicht ein einziges Reduktions- fert, sondern deren mehrere, von denen immer eines sauerstoffärmer rstoffreicher als das vorangehende wird, daß also die Reduktion des De- ; stufenweise erfolgt. Die Reihe HNO_3, HNO_2, $H_2N_2O_2$, H_2NOH, in Beispiel hierfür.
:en etwa die Gleichungen

$$RO_2 + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow RO + H_2O$$

$$RO + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow R + H_2O$$

umkehrbar verlaufende Reduktionsstufen aus, so gilt für den ersteren ach (11):

$$E' = x' \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{k_1' C_{RO_2}} ,$$

en zweiten:

$$E'' = x'' \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{k_1'' C_{RO}} .$$

:en wir nun, es würde jeder der beiden Vorgänge für sich mit konstanter, Vorgang (I) mit erheblicher, Vorgang (II) mit sehr kleiner Stromstärke ırt, und in der Lösung von RO_2 wie in der von RO herrsche anfangs dieselbe Molekularkonzentration. Dann würden durch die Reduktion len Depolarisatoren, jeder in seiner Lö- ıählich ihre Konzentration vermindern. ag sich dann das Kathodenpotential s der Kurven A und B_1 (Fig. 77) ver- vobei A dem Vorgang (I) und seiner ke, A_1 dem Vorgang (II) und der für :dachten Stromstärke entsprechen soll. t, bei allmählicher Verminderung von kt das Kathodenpotential, z. B. vom $_1$ ab, beim Vorgang (I) so weit vor, daß ı Vorgang (II) mit sehr kleiner Strom- öglich würde, wenn im Elektrolyten für

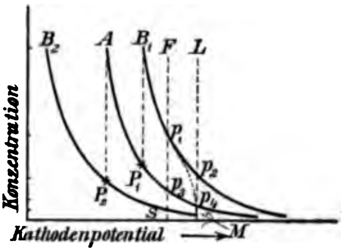


Fig. 77.

(I) auch RO in einer dem Punkt B_1 entsprechenden Konzentration an- räre; je weiter aber durch Vorgang (I) C_{RO_2} abnimmt, um so kleinere Kon- nen von RO brauchten anwesend zu sein, damit es bei den an der Kathode nen Potentialen mit kleiner Stromstärke mitreduziert würde. Tatsächlich ı aber RO_2 zu RO reduziert, d. h. wenn C_{RO_2} allmählich abnimmt, steigt gleichen Maße. Solange noch die den abnehmenden Werten von C_{RO_2} henden Potentiale unter denen liegen, welche die zunehmenden Werte) zur Reduktion mit auch nur kleiner Stromstärke erfordern, wird nur RO_2 reduziert. Schließlich aber wird C_{RO_2} so weit abnehmen, C_{RO} so weit an- daß beide bei demselben Kathodenpotential, wenn auch zunächst mit :rschiedenen Anteilen der gesamten Stromstärke, reduziert werden. Dann ıter den Produkten der elektrolytischen Reduktion von RO_2 auch R auf-

treten. Nachdem dieser Punkt erreicht ist, würde der Strom, weil ja der Teil desselben auf Vorgang (I) entfällt, immer noch C_{RO} steigern. Würde die den Vorgang (II) bewirkende Stromstärke die gleiche bleiben, wie kurz vo so wäre für Vorgang (II) ein Potential erforderlich, welches unterhalb des benutzten Kathodenpotentials läge. Da dieses aber nicht von selbst herab muß die auf Vorgang (II) entfallende Stromstärke größer werden, wodurch Kathodenpotential für Vorgang (II) bei dem erlangten Werte von C_{RO} gesteigert wird, Kurve B_1 für die reine Lösung von RO nach rechts versch würde. Bleibt die ganze durch die Kathode fließende Stromstärke konstant, so also, nachdem Vorgang (II) neben (I) eingetreten ist, jener einen immer größ dieser einen immer kleineren Teil der Stromstärke auf sich ziehen. Durch letz Moment würde Kurve A für die reine Lösung von RO_2 immer mehr nach verschoben, d. h. die bei dem immer weiter ansteigenden Kathodenpotential neben größeren Mengen von RO in der Lösung noch verbleibenden Mengen RO_2 werden immer kleiner und verschwinden schließlich, während RO und R Reduktionsprodukte verbleiben. Je ferner unter der anfänglich gemachten, die (I) und (II) geltendenden Stromstärken betreffenden Voraussetzung B_1 von A um so mehr wird R unter den Reduktionsprodukten zurücktreten, um so glatter Reduktion von RO_2 mit der anfangs für Vorgang (I) gewählten Stromstärke nu zur ersten Stufe, bis zu RO, verlaufen.

Es wäre nun aber unrichtig, unter der Annahme, daß ein Körper stets um schwerer reduzierbar sei, je sauerstoffärmer er ist, die Kurvenlage von $A - B_1$ die Vorgänge (I) und (II) für die einzig mögliche zu halten. Vielmehr ist nicht Sauerstoffgehalt eines Depolarisators, sondern die Geschwindigkeit, mit welcher Sauerstoff mit kathodischem Wasserstoff reagiert, für das Reduktionspotential stimmend, und es ist tätsächlich, wie die Erfahrung gelehrt hat, ebensowohl die in Figur 77 angegebene Kurvenlage $A - B_2$ für Vorgänge nach dem Schema und (II) möglich; die Kurven B_2 und A mögen sich auf gleiche Stromstä beziehen. Diese Kurvenlage zeigt den Körper RO bei gleicher Konzentration einen stärkeren Depolarisator als es RO_2 ist. Man sieht, RO braucht in die Falle eine verhältnismäßig kleine Konzentration (etwa P_2 entsprechend) zu erreic um auch bei großer Konzentration von RO_2 (etwa A entsprechend) mit die reduziert zu werden. Je weiter B_2 von A abliegt, um so eher wird das erste duktionsprodukt von RO_2, also RO, seinerseits einen erheblichen Anteil der Str stärke auf sich lenken und weiter zu R reduziert werden, um so eher hat den Anschein, als führte die Elektrolyse RO_2 unmittelbar in R über.

Ein solcher Fall liegt z. B. vor bei der elektrolytischen Reduktion des Nit benzols $C_6H_5NO_2$, welches dabei zunächst in Nitrosobenzol C_6H_5NO überg Dieses ist aber seinerseits bei gleicher Konzentration sehr viel leichter reduzier als Nitrobenzol und geht dabei in Phenylhydroxylamin über. Daher werde schon sehr kleine Konzentrationen des Nitrosobenzols neben Nitrobenzol alsb weiter reduziert, und es hätte den Anschein, als sei Phenylhydroxylamin de erstes Reduktionsprodukt, wenn sich nicht stets auch kleine Mengen von Nitros benzol in der reduzierten Lösung nachweisen ließen[1].

Will man eine Reduktion nur bis zu einer bestimmten Zwischenstufe durc führen, so kann das also nur unter Bedingungen geschehen, bei denen die Kurve lage $A - B_1$ vorhanden ist.

Die gegenseitige Lage der den Vorgängen (I) und (II) bei gleicher Stromstä entsprechenden Konzentration-Potentialkurven kann durch die Wahl des Elektrod materials oft sehr erheblich verändert werden. Durch diese kann man also die Produkte der Reduktion eines Depolarisators oft willkürlich beeinflussen. werden Beispiele hierfür weiter unten mehrfach kennen lernen.

[1]) F. Haber, Zeitschr. Elektroch. 4, 506 (1898).

ektrolytische Reduktion unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung; ıß der Stromdichte auf die Stromausbeute bei der elektrolytischen Reduktion.

Die bisherige Annahme, daß die elektrolytische Reduktion ohne Wasserstoff-klung vor sich geht, soll nun fallen gelassen werden. Dieser Annahme kann ar nur so lange entsprochen werden, als das Kathodenpotential unter dem für eginn der Wasserstoffentwicklung aus dem vorliegenden Elektrolyten und an angewandten Elektrodenmaterial erforderlichen Werte liegt. In Fig. 77 sei Wert durch die Senkrechte FS bezeichnet, die Kurven B_2, A, B_1 sollen jetzt rerschiedenen Depolarisatoren entsprechen, wenn diese, jeder für sich in ge-rter Lösung, mit der gleichen Stromstärke J reduziert werden. Steigt nun dabei für den der Kurve B_1 entsprechenden Depolarisator das Kathodenpotential m Maße, wie der Verbrauch des Depolarisators fortschreitet, so schneidet ie Linie FS in p_1. Von dieser Konzentration des Depolarisators an muß er gedachten Stromstärke J neben der weiteren Reduktion auch Wasserstoff-klung stattfinden. Dicht über dem zu ihrem Beginn erforderlichen Potential ift diese nur mit kleiner Stromdichte bzw. Stromstärke, also hier nur mit ı kleinen Teil von J. Würde mit dem vollen Betrage von J Wasserstoff kelt, so wäre dazu ein höheres, unter Umständen (s. S. 183) sehr viel es Potential als zum Beginn dieses Vorganges erforderlich. In Fig. 77 be-ıe die Senkrechte LM diesen Wert. Diese Linie zeigt die Grenze, bis zu er bei konstant gehaltener $H^{\cdot}$-Konzentration des Elektrolyten bei der Strom-J jetzt das Potential steigen kann; denn für die Wasserstoffentwicklung es dann kein Hemmnis. Innerhalb der Potentiale FS und LM wird nun ler Kurve B_1 entsprechende Depolarisator unter gleichzeitiger Wasserstoff-cklung reduziert, welche in dem Maße, als seine Konzentration abnimmt, r mehr an Umfang gewinnt. Da die Stromstärke, mit welcher die Reduktion B_1 entsprechenden Depolarisators stattfindet, ein immer kleinerer Bruchteil J wird, kann nach HABERs Formel (11) auch die Konzentration, bis zu ıer der Depolarisator bei gegebenem Potential reduziert wird, ein immer erer Bruchteil derjenigen werden, welche bei der Stromstärke J demselben ıtial entspräche, d. h. es hindert nichts, daß die Reduktion des Depolarisators sehr weitgehende wird. Das Kathodenpotential wird aber jetzt mit ab-aender Konzentration des Depolarisatiors von p_1 an nicht mehr längs der re B_1 z. B. nach p_2 hin ansteigen, wie es bei konstanter Stromstärke ohne serstoffentwicklung geschehen müßte, sondern es wird die Kurve p_1M die Be-angen von Konzentration des Depolarisators und Kathodenpotential wieder-en.

Innerhalb der Potentialgrenzen FS und LM geschieht also die Reduktion ı zu B_1 gehörigen Depolarisators mit immer kleiner werdender Stromausbeute. ie groß dieselbe in irgend einem Abschnitt des Vorganges ist, stellt man am sten in der im Kapitel 2 (S. 42) geschilderten Weise fest durch Vergleichung r aus einer elektrolytischen Zelle und gleichzeitig aus einem Knallgascoulo-eter entwickelten Wasserstoffmengen.

Die Lage der Kurven A und B_2 zu FS zeigt ferner, daß je stärker ein örper eine Kathode depolarisiert, um so weiter seine Konzentration vermindert erden muß, bevor bei gegebener Stromstärke Wasserstoffentwicklung einsetzt. a es immer die Konzentration des Depolarisators ist, welche die Erscheinungen timmt, so ergibt sich als selbstverständliche Folgerung, daß eine gegebene ge eines Depolarisators um so vollständiger mit theoretischer Stromausbeute iert werden wird, in je kleinerem Volumen sie gelöst ist.

ußeren Stromdichten wird es nun, wie oben (S. 167) für die als Bei-lektrolytische Metallabscheidung dargetan, immer schwerer, an

der Kathode dauernd die im übrigen Elektrolyten herrschende Konzentr des Depolarisators aufrecht zu halten. Es wird vielmehr an der Kathode um so stärkere Verarmung am Depolarisator herrschen, je größer die Strom ist. Daher wird man mit um so höherer Stromdichte eine elektrolytische duktion mit theoretischer Stromausbeute durchführen können, je stärker der reduzierende Körper depolarisiert; alle Einflüsse, welche sein Depolaris vermögen erhöhen, z. B. gesteigerte Temperatur, werden auch ohne Versch terung der Ausbeute eine Steigerung der Stromdichte erlauben. Schwach dep sierende Oxydationsmittel wird man dagegen zweckmäßig mit geringen Stromdic reduzieren, um gute Stromausbeuten zu erhalten.

Ein Beispiel hierfür ist die Tatsache,[1]) daß man in alkalisch-alkoholis Lösung beim Siedepunkt des Alkohols Nitrobenzol mit Stromdichten bis Amp/qcm ohne Wasserstoffentwicklung bis zum Azobenzol reduzieren Letzteres aber ist noch weiter reduzierbar, bildet freilich einen sehr viel sch teren Depolarisator als Nitrobenzol. Sobald also dieses in der Lösung schwunden ist, beginnt lebhafte Wasserstoffentwicklung, verschwindet aber, man die Stromdichte auf etwa 0,02 Amp/qcm vermindert, und nun wird Azob fast vollständig mit theoretischer Stromausbeute zu Hydrazobenzol reduziert.

e) Wirkung der Überspannung des Wasserstoffs auf die elektrolyti Reduktion schwer reduzierbarer Körper.

Es gibt eine Reihe von Körpern, welche keine ausgesprochenen Oxydati mittel sind, aber trotzdem mit naszierendem Wasserstoff reagieren und elektrolytisch reduzierbar sind. Diese verlangen hierzu aber ein Kathodenpote welches nur sehr wenig unter oder gar über dem zur Wasserstoffentwick aus dem gleichen Elektrolyten erforderlichen Mindestpotential liegt. Solche sch reduzierbaren Körper sind z. B. Ketone, Oxime oder hydrierbare Stoffe, etwa das Pyridin.

Die Bedingung, welche zu erfüllen ist, um diese Körper mit einigerma befriedigender Stromausbeute bzw. überhaupt erst elektrolytisch zu reduzie besteht, wie man sieht, darin, daß man das zur Wasserstoffentwicklung mit bestimmter Stromdichte erforderliche Potential so weit steigert, daß es mindeste gleich ist dem zur Reduktion einer größeren Konzentration jener Stoffe mit d gleichen Stromstärke notwendigen Potentiale.

Man könnte ja auch daran denken, etwa durch Steigerung der Stromdich den vom Kathodenpotential zu erreichenden Höchstwert hinauszuschieben, nach Fig. 77 die Entfernung von FS und LM zu vergrößern. Allein die durch mögliche Steigerung des für die Reduktion verfügbaren Potentialgebie kann nur eine geringfügige sein (vgl. oben die Tabelle auf S. 183).

Dagegen ergab sich in Kapitel 10, daß an gewissen Metallen, wie Zinn, Kadmium, Zink, Quecksilber, schon zum Beginn der Wasserstoffentwickl eine verhältnismäßig hohe Überspannung erforderlich ist, daß also durch Anwend derartiger Kathoden die Ordinate FS in Fig. 77 weit nach rechts verschoben An solchen Kathoden ist es also möglich, auch Körper, welche bei kleiner Üb spannung nicht oder kaum mehr reduzierbar sind, einer erheblichen elektr lytischen Reduktion zugänglich zu machen. Dieser Zweck wird um so bes erreicht werden, je mehr durch Anwendung gesteigerter Stromdichten der Potenti anstieg noch eine Verstärkung erleidet. Diese Erscheinungen sind namentlich v J. TAFEL[2]) systematisch untersucht worden, welcher im Blei, Quecksilber u

---

[1]) K. ELBS und O. KOPP, Zeitschr. Elektroch. 5, 108 (1898).

[2]) Berichte d. d. chem. Ges. 33, 2209 (1900); 35, 1510 (1902); Zeitschr. phys. Ch. 34, (1900); Zeitschr. Elektroch. 8, 281 u. 604 (1902); J. TAFEL und K. NAUMANN, Zeitschr. ph Ch. 50, 713; speziellere Arbeiten s. u.

sium die für die Reduktion z. B. von Körpern mit der $-CO-$-Gruppe setzten Elektrodenmaterialien fand und feststellte, daß deren Wirksamkeit der Möglichkeit beruht, an ihnen ein besonders hohes Kathodenpotential zu chen.

Bei der meist in schwefelsaurer Lösung durchgeführten Reduktion so schwer sierender Stoffe entweicht, stets schon am Anfang der Elektrolyse oder bald nach ihrem Beginn, Wassertoff in nachweisbarer und mit Abnahme der ntration des reduzierbaren Stoffes zunehmender Menge, also mit einem r steigenden Anteile der kathodischen Stromdichte, und bestimmt die Lage Kathodenpotentials. An Metallen, an welchen die Wasserstoffentwicklung t zu so hohem Potential führt wie an *Hg*, *Pb* oder *Cd*, also z. B. an *Pt*, *Ag*, *Cu*, *Ni*, können solche Reduktionswirkungen nicht erreicht werden, und bleiben auch bei Benutzung der erstgenannten Kathodenmaterialien aus, wenn Elektrolyten geringe Mengen der letzteren Metalle vorhanden sind und nach kathodischen Abscheidung das zur Wasserstoffentwicklung vorhandene Potential bsetzen.

Hiermit lernen wir also einen zweiten Einfluß des Elektrodenmaterials auf rolytische Reduktionen kennen. Dieser kann dahin gekennzeichnet werden, Kathoden mit großer Überspannung es überhaupt erst ermöglichen, die für schwierige, elektrolytische Reduktion erforderliche Triebkraft zu erreichen. früher erörterten Einflüsse des Elektrodenmaterials wirken dagegen dahin, sie die einer Reduktion entgegenstehenden Reaktionswiderstände vermindern. it soll nicht gesagt werden, daß die Metalle, welche die Wasserstoffentwicklung gern, nicht auch nebenher katalytisch die fraglichen Reduktionen beschleunigen en; im Gegenteil, das Vorhandensein solcher Einflüsse ist nachgewiesen; wird z. B. Coffeïn an Quecksilber anfangs mit größerer Stromausbeute, also eller, reduziert als an Blei, obgleich die Wasserstoffentwicklung an beiden llen bei dem gleichen Potential erfolgt. Dadurch wird aber der hervorbene wichtige, schon 1898 von W. OSTWALD[1]) klar gekennzeichnete Unterschied ler Wirkungsart der Elektrodenmaterialien nicht verwischt, denn die Hauptung der Kathoden mit großer Überspannung besteht in der auf der Verrung der Wasserstoffentwicklung beruhenden Potentialsteigerung.

f) Verhinderung der elektrolytischen Reduktion.

So wertvoll die Möglichkeit der elektrolytischen Reduktion zur Gewinnung iser Reduktionsprodukte ist, eine so unerwünschte Rolle spielt sie oft, wenn n durch Elektrolyse auf gewisse anodische Oxydationsprodukte hinarbeitet, und e an der Kathode vom Strome immer wieder zum Ausgangsmaterial reduziert len. Der gegebene Weg zur Vermeidung solcher unliebsamen elektrolytischen uktionen besteht darin, die anodischen Produkte durch ein Diaphragma von Kathode fern zu halten.

Umgibt man diese z. B. mit einer porösen Tonzelle, so wird, wenn man in ngs neutraler Lösung arbeitet, hier eine stark alkalische, im Anodenraum aber e entsprechend saure Lösung entstehen, oder es wird in anfangs saurer oder ischer Lösung eine Änderung des Titers eintreten, was alles oft unerwünscht Man wird diese Störungen offenbar um so geringfügiger machen, je kleiner vom Diaphragma umschlossene Raum im Verhältnis zum Anodenraum ist.

Ein sehr eng die Kathode umschließendes Diaphragma erhält man durch Stromwirkung selbst bei der Elektrolyse neutraler Calcium- oder Magnesiumngen[2]) dadurch, daß ein Teil der an der Kathode abgeschiedenen schwer

[1]) Zeitschr. Elektroch. 4, 538 (1898). Neuerdings wieder betont von A. COEHN, Zeitschr. troch. 9, 642; s. a. 643—647 (1903) u. von E. MÜLLER und J. WEBER, ebenda 9, 963 (1903).

[2]) H. BISCHOFF und F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 4, 464 (1898); F. OETTEL, ebenda (1898).

löslichen Hydroxyde jener Metalle fest auf der Kathode haften blei Gegenwart solcher Salze beeinträchtigt daher stets erheblich die kathodi duktion reduzierbarer Stoffe, schließt sie aber nie ganz aus.

Von nahezu idealer Wirksamkeit hat sich aber in dieser Richtung E. MÜLLER[1]) gefundenes, in einem dem Elektrolyten zu erteilenden gerir satz von Alkalichromat bestehendes Mittel zur Vermeidung elektro Reduktionen erwiesen. Die Art der Wirkung des Chromats zeigt Fig. 7 Strom-Potentialkurve I in ihr bezieht sich auf die Elektrolyse einer $^1/_{20}$-lösung ohne Chromat, Kurve II dagegen auf diejenige einer zugleich bezug auf Chromat $^1/_{20}$-normalen Jodatlösung der vorigen Konzentratio Chromatzusatz hindert also das Fortschreiten der anfangs eintretenden R des Jodats, welche einen Fortgang der Kurve nach Ia veranlaßt hätte, ve daher, trotz steigender Spannung die Stromstärke, und diese vermag ers anzusteigen, wenn das zur Wasserstoffentwicklung erforderliche Poten +0,69 Volt erreicht ist. Vermindert man jetzt stetig das Kathodenpote

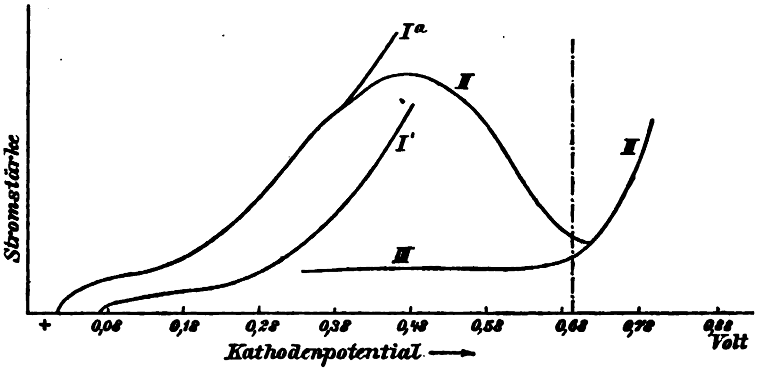


Fig. 78.

erhält man Kurve III, welche zeigt, daß nunmehr der von der Elekt langte Zustand keine Reduktion des Jodats — oder anderer ähnlicher I satoren — mehr erlaubt. Man darf sich vorstellen, daß während de nach Kurve II verlief, neben Jodat auch Chromat vom Strome reduzier und daß das dabei entstehende Chromoxyd ein sehr dünnes Diaphra der Kathode bildet und diese sehr vollkommen vor der Berührung mit Elektrolyten vorhandenen depolarisierenden Anionen schützt. Von de ordentlich raschen und gründlichen Wirksamkeit des Chromats überze sich, wenn man der Lösung eines Depolarisators wie Kaliumjodat, wäh vom Strome mit 100% Ausbeute reduziert wird, Kaliumchromat zusetzt. tritt unter Spannungsanstieg lebhafte Entwicklung von Wasserstoff ein, Menge fast völlig der Stromstärke entspricht.

Die Wirkung des Chromates tritt nicht ein in stärker saurer Lös erscheint geschwächt in stark alkalischer Lösung, also stets dann, wenn oxyd im Elektrolyten löslich ist. Sie ist ferner abhängig vom Elektroden und tritt z. B an Zink- und Bleikathoden nur schwach hervor, gar ni am Quecksilber, an welchem, zumal, wenn es bewegt wird, wenn also e flächliches Diaphragma immer wieder zerstört wird, Chromat glatt zu Ch reduziert wird[2]).

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. 5, 469 (1899); 7, 398 (1900); 8, 909 (1902). In D. R. I (1898) beschreibt IMHOFF eine Anwendung des Chromatzusatzes, ohne die Art seiner keit klar erkannt zu haben.

[2]) E. A. G. STREET, D. R. P. 109824 (1899); P. STRANEO, Zeitschr. Elektroch. 7, 10

) Einfluß sekundärer Vorgänge auf den Verlauf elektrolytischer Reduktionen.

Verläuft eine elektrolytische Reduktion mit endlicher Geschwindigkeit, so ea im Elektrolyten sich abspielende, sekundäre chemische Vorgänge mit ihr onkurrenz treten, wenn deren Geschwindigkeit von derselben Größenord- ist. Diese Vorgänge können sich schon auf das zu reduzierende Ausgangs- ial oder auf Produkte der Reduktion erstrecken.

Betrachten wir zunächst den ersten Fall, welcher namentlich bei organischen indungen hervortritt, da solche z. B. oft schon gegen die im Elektrolyten meidlichen Säuren oder Alkalien empfindlich sind. Die hierdurch am Aus- material hervorgerufenen Zersetzungen müssen die Materialausbeute ver- kern und die Reinabscheidung der Reduktionsprodukte erschweren. Man wird Störungen um so besser vermeiden, je mehr die Geschwindigkeit, mit der die elektrochemische Reduktion vollzieht, die Geschwindigkeit der Neben- inge übertrifft. Man kann hierzu nun die letztere durch Abkühlung ver- kern, vor allem aber ist man bei elektrochemischen Vorgängen in der glück- n Lage, ihre Geschwindigkeit willkürlich beeinflussen zu können durch lung der Stromstärke. Man wird also die elektrolytische Reduktion einer benen Substanzmenge mit möglichst großer Stromstärke zweckmäßig durch- n. Damit aber wird man das gewünschte Ziel, die Steigerung der Reduktions- hwindigkeit, nur dann erreichen, wenn bei erhöhter Stromstärke nicht etwa elektrochemische Nebenvorgang der Wasserstoffentwicklung befördert wird. e wird aber, wie wir sahen, am besten beeinträchtigt, wenn man die zu zierende Substanz in hoher Konzentration, in kleinem Volumen gelöst, zur endung bringt. Die günstigsten Bedingungen für glatte Durchführung einer trolytischen Reduktion zersetzlicher, organischer Körper sind also darin zu icken, daß die Funktion $\frac{\text{Stromstärke}}{\text{Volumen der Kathodenlösung}}$ möglichst hoch ist. urel[1]) hat dieser praktisch wichtigen Funktion die Bezeichnung „Stromkonzentration" gegeben; sie wird ausgedrückt in Ampere auf 1 Liter Kathodenlauge. z. B. die Stromkonzentration 100 Ampere vorgeschrieben, so sind 250 ccm der ung des fraglichen Körpers mit 25 Ampere zu reduzieren. Besondere Be- tung verdient diese Größe bei Übertragung im Kleinen gewonnener Versuchs- bnisse ins Große.

Da aber die Stromausbeute auch erheblich von der Stromdichte abhängt, ist unter den für eine elektrolytische Reduktion günstigsten Bedingungen natur- äß auch deren Angabe sehr wichtig. Zusammen mit der Stromkonzentration bt sie dann die für Reduktion einer gegebenen Substanzmenge erforderliche hodengröße. Ist eine mäßige Stromdichte mit hoher Stromkonzentration zu inigen, so erreicht man dies, indem man den Kathodenraum schmal macht der Richtung der Stromlinien; dann kann man mit verhältnismäßig wenig ung auch eine größere Kathode bedecken.

Erstrecken sich die sekundären Reaktionen auf Produkte der Elektrolyse, werden sie störend wirken, wenn sie ein Zwischenprodukt einer beabsichtigten teren Reduktion entziehen. Je größer ihre Geschwindigkeit ist gegenüber enigen der elektrochemischen Reduktion, um so mehr werden die Störungen h die sekundären Reaktionen überwiegen. Da nun die Geschwindigkeit der ndären Vorgänge meistens mit der Konzentration der reagierenden Stoffe hst, so muß sie bei hoher Stromkonzentration steigen, muß aber auch ge- ert werden, wenn eine hohe Stromdichte einen der reagierenden Stoffe der Kathode in besonders hoher Konzentration liefert. Ist zugleich die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2212 (1900).

hohe Stromdichte der Weiterreduktion dieses zum sekundären Vorgang be... Zwischenproduktes nicht günstig, so kann bei hoher Stromdichte der se... Vorgang, bei niederer die Weiterreduktion überwiegen. Als Beispiel kann das Folgende gelten: Wird Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ in saurer Lösu... hoher Stromdichte reduziert, so entsteht Benzpinakolin $(C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot$ ... bei niederer Stromdichte aber wesentlich Benzhydrol $(C_6H_5)_2CHOH$ b... phenylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$ [1]). Der Grund dafür ist der, daß hier zunächst pinakon $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ durch die elektrolytische Redukti... bildet wird, welches unter dem Einfluß der Säure sich sekundär zum Pi... umlagern kann. Entsteht bei hoher Stromdichte das Pinakon in großer K... tration an der Kathode, so verläuft der sekundäre Vorgang so rasch, da... wenig Pinakon für die weitere, elektrolytische Reduktion übrig bleibt. Bei ... der weiteren, elektrolytischen Reduktion günstigerer Stromdichte fällt abe... Hauptmenge des Pinakons dieser anheim, ehe es sich zu einer eine sc... Umlagerung bewirkenden Konzentration anreichern konnte.

2. Anwendungen der elektrolytischen Reduktion.

a) Allgemeines.

Bei der praktischen Durchführung der elektrolytischen Reduktion ist in erster Linie darauf Rücksicht zu nehmen, daß die anodische Oxydatio... Produkte der kathodischen Reduktion oft, freilich durchaus nicht immer[2]), w... zu zerstören vermag, wenn sie im Elektrolyten gelöst bleiben. Ein Mittel, w... an der Anode in ähnlicher Weise wirkt, wie es das Chromat an der Ka... tut, hat man bisher nicht gefunden; es wäre von großer Bedeutung, wenn ... gelänge. Eine andere Möglichkeit, die anodische Oxydation unter Umstä... einzuschränken, bietet sich durch die Tatsache, daß an Anoden aus Eisen ... Nickel etwas schwerer verlaufende elektrolytische Oxydationen, zumal bei h... anodischer Stromdichte, nur in geringem Umfange eintreten[3]) (vgl. Kap. 15, I, c)... diese Metalle sind als Anoden freilich nur in alkalischer Lösung brauchbar.

Zur Fernhaltung der kathodischen Produkte von der Anode bedient ... sich meist der Tondiaphragmen. Es entscheidet von Fall zu Fall die Zw... mäßigkeit, ob man die Tonzelle zum Kathodenraum macht oder diesen ... um die die Anode enthaltende Tonzelle anordnet. In den Anodenraum b... man einen möglichst gut leitenden Elektrolyten, eine Säure oder ein Alkali, nachdem auch die Kathodenlauge sauer oder alkalisch ist. Zwecks guter ... rührung der Kathode mit dem Depolarisator wendet man gern Drahtnetze ... diese an und benutzt häufig energisch wirkende Rührwerke im Kathodenra... wenn nicht durch Temperaturunterschiede hervorgerufene Flüssigkeitsströmungen o... die Wasserstoffentwicklung ausreichende Durchmischung der Lauge bewirken. ... gerade bei theoretischer Stromausbeute des Reduktionsprozesses oft erforderli... gleichzeitige Anordnung von Rührwerken und Diaphragmen bedingt, zumal w... zugleich Erhitzung oder Kühlung des Elektrolyten erforderlich ist, eine oft ... verwickelte Apparatur. Darin ist wesentlich die Ursache zu erblicken, daß ... elektrolytische Reduktion bisher eine ihren großen Vorzüge entsprechende ... gemeinere technische Verwertung noch nicht gefunden hat, so wichtige Dien... sie im Laboratorium der präparativen Chemie zu leisten vermag.

---

[1]) K. Elbs und K. Brand, Zeitschr. Elektroch. 8, 783 (1902).

[2]) Vgl. C. Marie und K. Elbs, Zeitschr. Elektroch. 9, 633 (1903).

[3]) Vgl. Höchster Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning D. R. P. 127727 (19... und 141535 (1902).

Die Fälle, in denen man sich mit Erfolg der elektrolytischen Reduktion ...t hat, sind äußerst zahlreich. Im folgenden sollen nur die wichtigsten ... der gefundenen Nutzanwendungen geschildert werden.

b) Reduktion hochwertiger zu niederwertigen Kationen.

Die elektrolytische Reduktion unter Änderung von Ionenladungen findet ...ich Anwendung zur Überführung höherwertiger Kationen in minderwertige, Darstellung niederer Verbindungsstufen gewisser Elemente.

Daß solche an der Kathode auftreten und sich leichter hier bilden können ...ie reinen Metalle, wurde zuerst von R. BUNSEN[1]) bei seinen elektrolytischen ...rsuchungen über die Elektrolyse von Chromchloridlösungen beobachtet. Hier-...fand er zum ersten Male den bestimmenden Einfluß der Stromdichte auf Verlauf elektrolytischer Prozesse. Um zu zeigen, wie klar BUNSEN schon ...4 den Sachverhalt erkannte, seien seine eigenen Worte angeführt: „Den ...tigsten Einfluß auf die chemischen Wirkungen übt die Dichtigkeit des Stromes, ...L die Stromstärke dividiert durch die Polfläche, an der die Elektrolyse erfolgt. ...dieser Dichtigkeit wächst die Kraft des Stromes, Verwandtschaften zu über-...den. Leitet man z. B. einen Strom von gleichbleibender Stärke durch eine ...ung von Chromchlorid in Wasser, so hängt es von dem Querschnitt der redu-...enden Polplatte ab, ob man Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul oder ...allisches Chrom erhält. Ein nicht minder erhebliches Moment bildet die ...tive Masse der Gemengteile des vom Strome durchflossenen Elektrolyten. ...mehrt man z. B. allmählich bei stets gleichbleibender Stromstärke und Pol-...fläche den Chromchloridgehalt der Lösung, so erreicht man bald einen Punkt, ...die Chromoxydulausscheidung von einer Reduktion des Metalles begleitet und ...ich von dieser ganz verdrängt wird."

Man ersieht aus diesen Ausführungen, daß bei niederem Kathodenpotential ... Reduktion von Chromi- zu Chromoionen stattfindet, während bei höherem ...thodenpotential daneben eine Entladung der letzteren Ionen zu Chrommetall ...findet. Schließt man durch Benutzung saurer Chromilösungen die letztere ..., so kann man die Elektrolyse zur Gewinnung der sonst schwer zugänglichen ...romosalze benutzen[2]). Reduziert man z. B. eine konzentrierte Lösung von ...omsulfat (500 g Chromsulfat in 500 ccm Wasser und 250 ccm konzentrierter ...wefelsäure) an einer Bleielektrode mit 0,1 bis 0,15 Amp/qcm, so scheidet sich ... blaugrüne Chromosulfat ab, und ähnlich kann man Chromchlorür aus wässeriger ...ung bereiten.

Ähnliches wie bei den Chromsalzen tritt ein bei der Reduktion von Ferri-...lösungen. Entsprechend dem Umstande, daß das Potential einer Lösung

von 0,09 Mol $Fe\,Cl_3$ und 0,01 Mol $Fe\,Cl_2$ bei — 0,76 Volt

das „ 0,01 „ $Fe\,Cl_3$ „ 0,09 „ $Fe\,Cl_2$ bei — 0,65 „

...gt, wird auch in stark saurer Lösung ein Ferrisalz leicht mit der theoretischen ...omausbeute vollständig zu Ferrosalz reduziert, und es bedarf erst sehr hoher ...omdichte, um an der Kathode eine Wasserstoffentwicklung herbeizuführen[3]). ...ie Abscheidung des Eisens aus Ferrosalz ist dagegen schwerer als die Wasserstoff-...ladung aus saurer Lösung und unterbleibt daher in einer solchen. Die leichte ...eduzierbarkeit von Ferrisalzen wie die gleich große Oxydierbarkeit der Ferro-...lze sind der Grund für die (oben S. 148) erwähnten Stromverluste, welche ...im Laden eines Bleisammlers vorkommen, wenn dessen Säure etwas größere ...engen von Eisen gelöst enthält.

[1]) Poggend. Ann. 91, 619 (1854).
[2]) C. F. BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 115464 (1899).
[3]) F. OETTEL, Zeitschr. Elektroch. 1, 91 (1894).

Als präparatives Verfahren hat die elektrolytische Reduktion große B deutung bei der Darstellung von auf anderem Wege nur schwer oder gar nic darstellbaren Salzen der niederen Verbindungsstufen des Vanadiums, Molybdä und Titans erlangt.

Wird eine saure Lösung des vierwertigen Vanadiums, wie sie durch B handeln von Vanadinsäure mit starken Säuren mit oder ohne Reduktionsmitt entsteht, an der Kathode reduziert, so wird die anfangs blaue Lösung grün od (bei Mangel an überschüssiger Säure) olivenbraun und enthält nun Salze d dreiwertigen Vanadiums, welche bei weiter fortgesetzter Reduktion in die lavend blauen Verbindungen des zweiwertigen Vanadiums übergehen[1]). In diesen Salz und ihren Doppelsalzen ist das Vanadium ein volles Analogon von $Cr^{\cdots}$, $Al^{\cdots}$ $Fe^{\cdots}$ bzw. von $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$.

Die elektrolytische Darstellung dieser Verbindungen ist eine sehr leichte Werden z. B. 25 g metavanadinsaures Ammonium NH_4VO_3 mit 31,4 g kon trierter Schwefelsäure vermischt und mit 200 ccm kaltgesättigter, wässerig Lösung von schwefliger Säure auf dem Wasserbade zum kornblumenblauen S des vierwertigen Vanadiums gelöst und nach Abdampfen von SO_2 die Lö auf 100 ccm gebracht, so ist nach Zuführung der nach $V^{\cdots\cdot} + \ominus = V^{\cdots}$ berec neten Strommenge mit einer Stromdichte bis zu 0,05 Amp/qcm in der gut [illegible] gerührten Kathodenlauge die Reduktion zu dreiwertigem Vanadium vollendet, [illegible] beim Erkalten der von der Stromwärme erhitzten Lösung schießt der Ammonium vanadiumalaun $(NH_4)V(SO_4)_2\,12\,H_2O$ in violetten oder granatroten Kristall an. Ähnlich erhält man aus den beim Behandeln von V_2O_5 mit HCl, HBr od HJ entstehenden Lösungen der Halogenverbindungen VX_4 die zerfließlichen grün Salze $VCl_3\,6\,H_2O$, $VBr_3\,6\,H_2O$ und $VJ_3\,6\,H_2O$, oder es kristallisieren aus d Lösung von V_2O_5 in Oxalsäure, in welcher wieder vierwertiges Vanadium vorlie nach Zuführung der berechneten Strommenge und auf Zusatz von Alkalioxalat die tiefgrünen Salze $[V(C_2O_4)_3]K_3\,3\,H_2O$ bzw. $[V(C_2O_4)_3](NH_4)_3\,3\,H_2O$. Au Doppelfluoride des dreiwertigen Vanadiums sind so zu gewinnen.

Durch vollständige Reduktion der sauren grünen Sulfatlösungen bis zu Wasserstoffentwicklung wird VSO_4 erhalten, welches durch sehr große Oxydierbar keit an der Luft von den Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums sich unte scheidet, und die Doppelsalze $R_2SO_4\,VSO_4\,6\,H_2O$ bildet.

In den sauren Lösungen der Molybdänsäure führt die elektrolytische Redukti mit der Stromdichte 0,01 bis 0,02 Amp/qcm, zu den je nach dem Säuregeha des Elektrolyten roten oder grünen Lösungen des dreiwertigen Molybdäns; ei niedere Verbindungsstufe wird hier elektrolytisch nicht erhalten. Aus der sal sauren Lösung wurden mit Hilfe von Alkalichloriden rote Doppelsalze der For $R_2MoCl_5H_2O$ bzw. R_3MoCl_6 kristallisiert dargestellt[3]).

Die schwefelsaure oder salzsaure Lösung der Titansäure, also des vierwertige Titans, ist elektrolytisch leicht zu einer solchen des in seinen Salzen tief violett gefärbten, dem $Cr^{\cdots}$, $Al^{\cdots}$, $Fe^{\cdots}$ und $V^{\cdots}$ völlig analogen, dreiwertigen Titans z reduzieren[4]). Aus der schwefelsauren Lösung sind Alaune, z. B. $CsTi(SO_4)_2\,12\,H_2O$ kristallisiert zu erhalten. Aus der elektrolytisch reduzierten, etwa 25prozentigen Lö sung von $TiCl_4$ in Salzsäure kristallisiert beim Eindampfen im Vakuum $TiCl_3\,6\,H_2O$ Die Lösung der Salze des dreiwertigen Titans besitzt sehr kräftig reduzierende Eigenschaften[5]), und diese Salze werden deshalb auch zu technischer Verwertung

---

[1]) A. Piccini und G. Giorgis, Gazz. Chim. XXII, 1, 55, Ber. d. d. chem. Ges. 25, Ref 313 (1892); A. Piccini, Zeitschr. anorg. Ch. 11, 106 (1896); 13, 441 (1897); 19, 204, 394 (18[illegible]

[2]) A. Bültemann, Zeitschr. Elektroch. 10, 141 (1904).

[3]) A. Chilesotti, Atti d. R. Acc. d. Litteri XII, 2, 22 u. 67 (1903).

[4]) A. Piccini, Zeitschr. anorgan. Ch. 17, 355 (1898).

[5]) E. Knecht, Ber. d. d. chem. Ges. 36, (1903) 166; E. Knecht und E. Hibbert ebenda 36, 1549.

ektrolytisch hergestellt[1]). Für manche Zwecke ist die gesonderte Herstellung ser Salze für ihre reduzierende Tätigkeit gar nicht erforderlich. Es genügt mehr der in Lösung oder in Suspension befindlichen, zu reduzierenden Subnz eine kleine Menge eines gelösten Titansalzes hinzuzufügen und nun zu eleklysieren. Dann wird das Titansalz an der Kathode reduziert, betätigt sich genüber der im Elektrolyten vorhandenen reduzierbaren Substanz, geht dabei der in eine Verbindung des vierwertigen Titans über, wird aufs neue redurt usf. Es spielt dann die Titanverbindung die Rolle eines Katalysators und n z. B. die sonst in saurer Lösung nicht unter allen Umständen leichte duktion des Nitrobenzols zu Anilin glatt durchgeführt werden, und ebenso nche andere Reduktion, wie z. B. diejenige von Oximen[2]).

In allen den hier genannten Fällen ist eine vollständige Reduktion der heren zur niederen Verbindungsstufe zu erreichen; die Abscheidung des Metalles olgt, wenn sie wie für Chrom, Eisen (vielleicht auch Vanadium) bei hinreichend iner $H^{\cdot}$-Konzentration des Elektrolyten überhaupt möglich ist, stets erst aus n niedrigst geladenen Ion. Im Gegensatz hierzu stehen solche Fälle, in denen freie Energie der niederen Oxydationsstufe bei wenig gesteigerter Konzention so hoch ist, daß sie von selbst in das Metall und die höhere Oxydationsfe zerfällt. Alsdann ist die Darstellung der niederen Stufe stets durch Eintten des Gleichgewichts $p M^{n \oplus} \rightleftarrows (p - q) M^{(n+q) \oplus} + q M$ begrenzt. Hierher hört die Entstehung von Kuprosalzen an der Kathode, welche durch Eintritt s Gleichgewichts $2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ ihr Ende findet und durch die sich anließende Kupferabscheidung ersetzt wird. Diese Dinge sind einschließlich der rch die Bildung der Kuproionen bedingten elektrolytischen Entstehung von Kupferydul schon oben (S. 256 u. ff.) angesichts ihrer großen praktischen Bedeutung gehend erörtert worden. Dem Kupri-Ion analog muß sich bezüglich der elektrochen Reduktion auch das Auri-Ion verhalten, indem es zunächst zu Auroion duziert wird, jedoch nur so lange bis das Gleichgewicht $3\,Au^{\cdot} \rightleftarrows Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$ reicht ist, worauf Goldabscheidung einsetzen muß.

Der Umstand, daß höherwertige Metallionen bald vollständig, bald nur vollständig zu niederwertigen reduzierbar sind, bevor die Metallabscheidung beginnt, , wie man sieht, das Gegenstück dazu, daß — bei Ausschluß von Komplexdung — von den Metallen an der Anode die einen nur die Ionen der niedrign Stufe, andere aber diese nur in beschränktem Maße, im wesentlichen aber en der höheren Wertigkeitsstufe geben (S. 212 u. ff.). Da ja stets die Umhrung derjenigen Stromarbeit, welche an der Anode das höchste Anodentential beansprucht, an der Kathode das niedrigste Kathodenpotential verlangt, werden wir, wenn an der Anode der Übergang des Metalls zunächst in die edrigste Stufe erfolgt, und diese erst bei gesteigertem Anodenpotential in die here übergeht, an der Kathode den Übergang der höchsten in die niedere erbindungsstufe leichter erreichen und weitgehend durchführen können, als den r letzteren in Metall. Geht dagegen an der Anode ein Metall wesentlich in die here Verbindungsstufe über, so wird es auch aus dieser an der Kathode unmittelr gewonnen werden. Die Tatsachen bestätigen diese Überlegungen durchaus.

) Reduktion sauerstoffhaltiger Anionen, insbesondere der Salpetersäure und ihrer Salze.

Viele sauerstoffhaltige Säurensalze werden an der Kathode reduziert. Die uerstoffsäuren des Jods und Broms und ihre Salze werden sehr leicht zu Jodzw. Bromion reduziert, von den Sauerstoffverbindungen des Chlors sind die nterchlorige Säure und deren Salze leicht, die Chlorsäure und deren Salze

[1]) P. Spence & Sons, D. R. P. 149602 (1902) u. 154542 (1902).
[2]) Höchster Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Engl. Pat. 15700 (1903).

dagegen nur an gewissen Metallen (s. o. S. 308), die Überchlorsäure aber gar elektrolytisch reduzierbar. Da die Elektrolyse gerade zur Darstellung aller Sauerstoffverbindungen dient, so ist ihre kathodische Reduzierbarkeit nur und muß, z. B. durch Chromatzusatz, vermieden werden.

Die mannigfachen Oxydationsstufen, welche zumal der Schwefel sowie seine Verwandten zeigen, könnten als ein geeignetes Feld zur Betätigung elektrolytischen Reduktion erscheinen. Diese hat jedoch hier noch keine liche Bedeutung erlangt.

Während überschwefelsaure Salze leicht zu Bisulfaten reduziert werden, stehen sowohl Sulfate wie neutrale Sulfite und Dithionate[1]) durchaus der lytischen Reduktion.

Bisulfite dagegen werden sehr leicht zu Hydrosulfiten reduziert:

$$2\,NaHSO_3 + 2\,H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O\ .$$

Allein bald gesellt sich hierbei dem Hydrosulfit, infolge weiterer Reduktion:

$$Na_2S_2O_4 + 2\,H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow Na_2S_2O_3 + H_2O$$

Thiosulfat zu, wodurch die Ausbeute an Hydrosulfit vermindert und seine darstellung erschwert wird[2]). Nach A. Frank soll es jedoch gelingen, durch Elektrolyse von Calciumbisulfitlösungen, wie sie zur Sulfitzellulosefabrikation dienen, 40 bis 60 g SO_2 pro Liter in Gestalt von $Ca(HSO_3)_2$ zu befriedigenden Ausbeuten an Hydrosulfit zu gelangen, weil das schwerlösliche Calciumhydrosulfit CaS_2O_4 bald auskristallisiert und dadurch sich weiterer Reduktion entzieht[3]). Immer scheint es, daß vorläufig die Elektrolyse dem bestehenden einfachen und giebigen rein chemischen Darstellungsverfahren des Hydrosulfits[4]) nicht gewachsen ist. Nutzbar machen kann man aber die leichte Reduzierbarkeit der Bi zu Hydrosulfiten, wenn man die schwach sauer gehaltene Lösung der ersteren 70 bis 80° bei Gegenwart von Indigo elektrolytisch mit 0,003 bis 0,004 Amp/ an Bleikathoden reduziert. Dann wirkt das dabei entstehende Hydrosulfit bald auf den Indigo ein und verwandelt ihn in Indigoweiß, welches auf die sehr einfachen Wege in sehr reiner und gut haltbarer Gestalt gewonnen w Da das Hydrosulfit vom Indigo nicht zu Sulfit zurückoxydiert wird, spielt die hier nicht eigentlich die Rolle eines Katalysators sondern verschwindet während des Prozesses und muß in einer der Indigomenge entsprechenden Menge gewandt werden[5]).

Die schweflige Säure wird an der Kathode zu Schwefel reduziert, welch wohl der Wechselwirkung des zunächst entstandenen Schwefelwasserstoffs

$$HSO_3' + 6\,H^{\cdot} + 6\ominus \rightarrow SH' + 3\,H_2O$$

mit überschüssiger schwefliger Säure seine Entstehung verdankt. Auch hoch konzentrierte Schwefelsäure wird zu schwefliger Säure bzw. bis zu Schwefel a der Kathode reduziert, doch fehlen bisher genauere Untersuchungen hierüber.

Recht beständig sind gegen die elektrolytische Reduktion auch selenigsaure Alkalisalze; sie ergeben bei der Elektrolyse zwar anfangs an der Kathode frei Selen, doch bildet dieses hier alsbald ein die weitere Reduktion verhinderndes Diaphragma. Selensaure Salze werden nicht elektrolytisch reduziert, wohingegen tellurig- und tellursaure Salze, deren Anionen schon weniger komplex als die de analogen Schwefel- und Selenverbindungen sind, an der Kathode reichlich elementares Tellur entstehen lassen[6]).

---

1) A. Friessner, Zeitschr. Elektroch. 10, 266 und 283 (1903).
2) K. Elbs und K. Becker, Zeitschr. Elektroch. 10, 361 (1903).
3) A. Frank, Zeitschr. Elektroch. 10, 450 (1903); D. R. P. 125207 (1899).
4) A. Bernthsen und M. Bazlen, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 126 (1900).
5) Höchster Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning D. R. P. 139567 (1902)
6) E. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 4262 (1903).

Von besonderem Interesse sind für die Anwendung der elektrolytischen Reduktion die Salpetersäure und ihre Salze. Hier spielt die Wahl des Elektrodenmaterials für die zu erhaltenden Reduktionsprodukte eine besonders wichtige Rolle. Auch die Vorgeschichte von Platinkathoden beeinflußt, wie schon Schönbein[1]) fand, in sehr erheblichem Maße ihr Verhalten gegen Salpetersäure, so daß zur sicheren Festlegung der Versuchsbedingungen die Messung des Kathodenpotentials nicht unterbleiben sollte. Eine systematische Untersuchung des gesamten elektrochemischen Verhaltens der Salpetersäure und ihrer Salze ist noch nicht durchgeführt, nur einzelne Fragen auf diesem Gebiete sind bisher eingehend bearbeitet; die Theorie derselben aber läßt sich zurzeit aus Mangel an nötigen Beobachtungsmaterial nicht immer geben.

Als Produkte der elektrolytischen Reduktion der freien Salpetersäure kommen in Betracht die Gase NO_2, NO, N_2O und N_2 und die Basen NH_2OH, NH_3 in Gestalt ihrer Salze; das neben diesen noch denkbare Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$ ist bisher hierbei noch nicht aufgefunden worden. Die salpetrige Säure bildet sich bei der elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure allem Anschein nach stets, wird aber wohl sehr schnell weiter reduziert, da nur kleine Mengen von ihr im Elektrolyten auftreten. Über Art und Menge anderer etwa an der Kathode auftretender Gase ist nichts Genaueres ermittelt. Die vorliegenden Untersuchungen beziehen sich vor allem auf die Entstehung von Ammoniak und Hydroxylamin. Ersteres entsteht an einer glatten Platinkathode für eine gegebene Konzentration der Salpetersäure nur so lange, als die Stromdichte über einem bestimmten Werte liegt; mit steigender Konzentration der Salpetersäure liegen diese Grenzwerte immer höher[2]). Z. B. entsteht bei 0,0016 Amp/qcm in 12,67 % HNO_3 haltender Säure noch viel NH_3, in 17,85 % HNO_3 haltender Säure aber keines mehr, tritt aber bei der Stromdichte 0,010 Amp/qcm reichlich wieder auf, um bei dieser in 30,48prozentiger Säure wieder zu verschwinden. Um in 85prozentiger Salpetersäure noch Ammoniak an einer Platinkathode zu erhalten, muß man eine Stromdichte von 8,6 Amp/qcm anwenden. Was an Platinkathoden außer oder an Stelle von Ammoniak entsteht, ist noch nicht untersucht. Ersetzt man aber die Platinkathode durch eine solche aus Kupfer von rauher Oberfläche, z. B. durch eine vorher durch Glühen oberflächlich oxydierte und abgeschreckte Drahtspirale, so kann man verdünnte Salpetersäure sehr leicht und schnell quantitativ zu Ammoniak reduzieren. Hierauf kann man ein (freilich nur in Abwesenheit von Chloriden praktisch anwendbares) recht genaues und schnelles Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Salpetersäure gründen. Versetzt man eine Nitratlösung mit einem gemessenen Überschuß an titrierter Schwefelsäure und elektrolysiert mit einer Kupferkathode der oben beschriebenen Art, so neutralisiert nach

$$KNO_3 + 8H + H_2SO_4 = KNH_4SO_4 + 3H_2O$$

das entstehende Ammoniak einen Teil der zugefügten Schwefelsäure. Durch Zurücktitrieren des Restes der Säure findet man das entstandene Ammoniak[3]).

Das Hydroxylamin erscheint als Reduktionsprodukt besonders reichlich, wie J. Tafel[4]) gefunden hat, wenn man für die Elektrolyse die Salpetersäure in 50prozentiger Schwefelsäure löst. Bei der von Tafel stets benutzten beträchtlichen Stromdichte von 0,24 Amp/qcm ist die Ausbeute an Hydroxylaminsalz freilich je nach dem benutzten Kathodenmaterial sehr verschieden.

---

[1]) Poggend. Ann. 47, 563 (1839).
[2]) R. Ihle, Zeitschr. phys. Ch. 19, 572 (1895).
[3]) C. Luckow, Zeitschr. analyt. Ch. 19, 11 (1880); G. Vortmann, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2798 (1890); K. Ulsch, Zeitschr. Elektroch. 3, 546 (1897).
[4]) Zeitschr. anorgan. Chem. 31, 289 (1902).

Es wurde gefunden:

An einer Kathode aus	Stromausbeute an Hydroxylamin	an Ammoniak
Blei, rauh	26,8%	57,6%
„ amalgamiert	69,7 „	19,9 „
Kupfer, blank	11,5 „	76,8 „
„ schwammig	1,5 „	93,8 „
Zinn, blank	45,8 „	38,3 „

Der Grund der geringen Hydroxylaminbildung am Kupfer liegt nun hier darin, daß unter solchen Bedingungen das Hydroxylaminsalz besonders lei Ammoniak weiter reduziert wird; denn tatsächlich wird in 50prozentiger Sch säure Hydroxylamin vom Strome an Kupfer überhaupt nicht, an andere tallen nur schwach reduziert. Es kann also das Ammoniak nicht aus Hyd amin entstanden sein, sondern es muß hier das Kupfer die Bildung einer nicht genau erkannten vorangehenden Reduktionsstufe besonders begün welche unmittelbar zu Ammoniak reduziert wird. Diese entsteht wohl an anderen Kathodenmaterialien und zwar um so reichlicher, je konzentriert Salpetersäure angewandt wird, da alsdann die Ausbeute an Hydroxylamin die an Ammoniak steigt. Je verdünntere Schwefelsäure man als Lösung anwendet, um so leichter elektrolytisch reduziert wird andererseits Hydroxyl sulfat und zwar zu Ammoniak, und darin dürfte wesentlich der Grund li daß dann dieses immer stärker unter den Reduktionsproukten der Salpeter überwiegt.

An amalgamierten Bleikathoden kann dagegen bei Benutzung von 50 zentiger Schwefel- oder 25prozentiger Salzsäure als Lösungsmittel die Hydr aminbildung eine so reichliche sein, daß darauf ein wertvolles Verfahren technischen Gewinnung dieser sonst weniger einfach zugänglichen, wichtigen V bindung begründet werden konnte[1]). Man arbeitet in einem innen amalgamie Bleitopf und sorgt durch allmähliches Zutropfenlassen der Salpetersäure d daß ihre Konzentration stets nur eine geringe in der Lösung ist, einerseits, die erwähnte zu reichliche Ammoniakbildung zu hindern, andererseits weil Überschuß an Salpetersäure durch das Hydroxylamin selbst reduziert wird. diese Nebenreaktion mit steigender Temperatur sehr beschleunigt wird, ande seits die erforderliche Stromdichte 0,24 Amp/qcm leicht eine Erwärmung Elektrolyten hervorruft, so muß durch sorgfältige Kühlung mittels einer Kä mischung eine Erwärmung des gut zu bewegenden Elektrolyt über 15° hinaus ve mieden werden.

Die elektrolytische Reduktion der salpetersauren Salze der Alkali verläuft an platiniertem Platin mit nur geringer, am glatten Platin, zumal al an unedlen Metallen mit sehr guter Stromausbeute. Als Produkte der Redukti entstehen stets zunächst salpetrigsaure Salze, welchen gewöhnlich höchstens Sp von untersalpetrigsauren Salzen sich zugesellen[2]). Deren Menge wird nur Quecksilberkathoden eine etwas beträchtlichere[3]). Die Nitrite werden weiter Ammoniak und Hydroxylamin reduziert. Da die salpetrigsauren Salze techni sehr wertvolle Stoffe sind, ist die Frage, wie man die Reduktion der Nitra bei den Nitriten aufhalten kann, von sehr großer Bedeutung. An den meiste Kathodenmaterialien wie *Fe*, *Zn*, *Pb* ist nun, wie E. MÜLLER[4]) ermittelte, be

---

[1]) D. R. P. 133457 (1901) und 137697 (1902).
[2]) S. TANATAR, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1039 (1896).
[3]) ZORN, Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1509 (1879).
[4]) E. MÜLLER, Zeitschr. anorgan. Chem. 26, 1 (1900); s. a. Zeitschr. Elektroch. 9, 9 (1903).

r Molekularkonzentration das Nitrit ein besserer Depolarisator als das Es muß daher an solchen Metallen das Nitrit schon in einer verhältnis-kleinen Konzentration neben dem Nitrat der weiteren Reduktion unterliegen ben S. 312). Eine einzige Ausnahme bildet, wie E. Müller und J. Weber[1]) ı, das Kupfer. An ihm ist, wenn seine Oberfläche schwammig ist, das ein besonders starker Depolarisator, während das Nitrit hier etwas weniger depolarisiert als z. B. am Platin. Immerhin entspricht für gleiche Be-agen hinsichtlich der Stromstärke und der Konzentration des Depolarisators ntfernung der beiden Strompotentialkurven nur etwa 0,15 Volt; deshalb t auch am Kupfer eine annähernd vollständige Umwandlung des Nitrats in nicht ohne weiteres. Doch ist es möglich, während am Platin stets schon nach r Elektrolyse das Ammoniak als Hauptprodukt erscheint, in einer 2,27 Mol O_3 im Liter enthaltenden Lösung mit der Stromdichte von 0,0025 Amp/qcm % des Nitrats mit 90,8% Stromausbeute, und in einer 6,8 Mol $NaNO_3$ im enthaltenden Lösung mit 0,0043 Amp/qcm 54,4% des Nitrats mit 81,3% ausbeute in Nitrit zu verwandeln, während nur 2 bis 3% des Stromes Am-ak bildeten. Dabei muß von Zeit zu Zeit zur Aufrechterhaltung der für die larisation des Nitrats wichtigen schwammigen Beschaffenheit der Kathoden-läche die Kathode eine kurze anodische Polarisierung erfahren, oder, noch kmäßiger, der Elektrolyt einen kleinen Zusatz von Kupfersalz erhalten und ich, damit das Alkali an der Kathode das Kupfer nicht ausfällt, ammonia-ch gemacht werden[2]). Wenn man starke Nitritlösungen unter Anwendung ı die Anode umschließenden Diaphragmas herstellt, wandern stets erhebliche gen von NO_2' in den Anodenraum und gehen hier beim Sauerwerden der ng durch die Oxydation oder durch Entweichen von salpetriger Säure ver-L. Die Ergebnisse würden daher viel günstiger sich gestalten und vielleicht technische Nitritherstellung durch Elektrolyse ermöglichen, wenn man ohne hragma und ohne erhebliche anodische Oxydation arbeiten könnte. Man dies durch Anwendung von löslichen Anoden, und zwar solcher aus Kupfer, rreichen gesucht[3]). Viel besser bedient man sich einer Eisenanode, an her auch eine starke Nitritlösung bei Gegenwart von Alkali fast gar nicht iert wird. Durch Anwendung einer zylindrischen Kathode aus Kupferdraht-einer axial angeordneten Eisenanode und einer mit etwas ammoniakalischer ferlösung und mit Natronlauge versetzten Nitratlösung als Elektrolyt gelingt in Tat die elektrolytische Darstellung konzentrierter Nitritlösungen mit sehr guter nausbeute und ohne Anwendung eines Diaphragmas[2]). Ob diese Arbeitsweise den in der Technik üblichen rein chemischen Reduktionsverfahren geschmolze-Nitrates erfolgreich in Wettbewerb treten kann, ist noch die Frage.

Bei der weiteren Reduktion des Nitrits entsteht, wie erwähnt, nur an Queck-erkathoden eine reichlichere Menge von Hyponitrit, sonst nur Hydroxylamin Ammoniak. Deren relative Menge ist wieder vom Kathodenmaterial ab-gig; an Zinkkathoden entsteht das meiste Hydroxylamin[4]), doch nimmt seine nge sehr erheblich ab, wenn die Nitritkonzentration oder die Temperatur zu-mt. Nur in etwa 5 prozentiger kalter Natriumnitritlösung dient an einer Zink-hode etwa die Hälfte des Stromes zur Erzeugung von Hydroxylamin[5]), meist erwiegt die Ammoniakbildung ganz erheblich, entsprechend dem Umstande, ß auch Hydroxylamin an den meisten Metallen erheblich stärker depolarisiert s Kaliumnitrit[6]).

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. 9, 955 (1903).
[2]) E. Müller und F. Spitzer, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1190 (1905).
[3]) Französ. Pat. 264711 (1902).
[4]) Zechlin, Dissertation, Gießen, 1899.
[5]) Bir Suler, Zeitschr. Elektroch. 7, 831 und 847 (1901).
[6]) E. Müller, Zeitschr. anorgan. Chem. 26, 1 (1900).

d) Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen[1]

Ein sehr weites und wichtiges Anwendungsgebiet hat die elektrolytische Reduktion bei aromatischen Nitroverbindungen gefunden. Was Mannigfaltigkeit der Art der Reduktionsprodukte anlangt, schließen sich diese Stoffe ihrer Muttersubstanz, der Salpetersäure an; als Reduktionsprodukte der Nitrokörper sind bekannt und entstehen auch bei der Elektrolyse:

Nitrosokörper RNO

Aryl-β-hydroxylamin $RNHOH$ bzw. Aminophenole $R'\langle^{OH\ (1}_{NH_2\ (4}$

Azoxykörper $RN{-}NR$ mit O an beiden N

Azokörper $RN=NR$

Hydrazokörper $RNH-NHR$ bzw. Benzidine $H_2NR-RNH_2$

Aminokörper RNH_2.

Dank einem mit großer Sorgfalt systematisch gesammelten, umfassenden Beobachtungsmaterial, um dessen Beibringung insbesondere K. ELBS, ferner M. BUCHNER, F. HABER, C. HÄUSSERMANN, L. GATTERMANN, W. LÖB und viele andere, sich verdient gemacht haben, sind wir somit in der Lage, die zu Beginn der Forschungen fast unentwirrbar erscheinenden Tatsachen an der Hand einer von F. HABER[2]) entwickelten Theorie ihrem Zusammenhange nach klar zu überblicken. Diese Theorie zeigt die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Reduktionsprodukte der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper als vollständig parallel den bei der rein chemischen Reduktion dieser Verbindungen namentlich von E. BAMBERGER[3]) und H. GOLDSCHMIDT[4]) erkannten Zusammenhängen.

Der Kernpunkt der Gesetzmäßigkeiten der die elektrolytische Reduktion der aromatischen Nitrokörper beherrschenden Theorie liegt nun darin, daß die elektrolytische wie die rein chemische Reduktion unmittelbar nur der Reihe nach die Reduktionsstufen

$$RNO \rightarrow RNHOH \rightarrow RNH_2$$

aus RNO_2 erzeugt und alle anderen bei diesen Reduktionen entstehenden Körper sekundäre Umwandlungsprodukte sind.

Wir wollen als Typus der aromatischen Nitrokörper das zumeist untersuchte Nitrobenzol nehmen. Dasselbe ist sowohl in Lösung wie in wässeriger Suspension — natürlich in Gegenwart eines Elektrolyten — ein starker kathodischer Depolarisator und wird selbst bei hoher Stromdichte fast vollständig reduziert, ohne daß Wasserstoffentwicklung einsetzt. Dabei entsteht der Theorie nach zunächst Nitrosobenzol C_6H_5NO. Diesen Körper lernten wir schon oben (S. 312) als einen solchen kennen, welcher seinem Eigenpotential nach ein sehr viel stärkeres Oxydationsmittel als in äquivalenter Menge seine Muttersubstanz, das Nitrobenzol, ist. Das Nitrosobenzol muß daher, sowie seine Konzentration einen gewissen, wenn auch kleinen Betrag erreicht hat, bei dem durch die Reduktion des Nitrobenzols bestimmten Kathodenpotential alsbald weiter reduziert werden und daher bei der Reduktion des Nitrobenzols nur in ganz kleinen Mengen im Elektrolyten

[1]) Zusammenfassungen: K. ELBS, Zeitschr. Elektroch. 7, 133 und 141 (1900): ferner 9, 1 (1903). K. ELBS und M. BUCHNER, Ber. d. V. Internat. Kongresses f. angew. Ch. Bd. 4, 5 bis 610 u. 615. S. a. K. ELBS, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, 1902, Halle, bei W. KNAPP, S. 59—89.

[2]) Zeitschr. Elektroch. 4, 506, 577 (1898). Zeitschr. physik. Chem. 32, 271 (1900); Zeitschr. angew. Chem. 1900, 433; vgl. auch K. ELBS, Zeitschr. Elektroch. 7, 133 (1900).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1500 (1898); 33, 271 (1900).

[4]) Zeitschr. Elektroch. 9, 725 (1903).

n auf, welche durch seine Fähigkeit, mit Hydroxylamin und geeigneten Basen 3. β-Naphthylamin) gut charakterisierte Azofarbstoffe zu geben, nachgewiesen den können.

Das Produkt der Reduktion des Nitrosobenzols ist das Phenyl-β-hydroxyl- n C_6H_5NHOH. Dieser Körper besitzt im allgemeinen, zumal am Platin, nur geringes Depolarisationsvermögen und würde daher praktisch stets als erste Produkt der Nitrobenzolreduktion auftreten, wenn er nicht durch seine ßerordentlich große und mannigfache Reaktionsfähigkeit in hohem Grade ver- derlich wäre. Hierin liegt der Grund der vielen sekundären Reaktionen, welche i der Reduktion der Nitrokörper auftreten. Da die Verwandelbarkeit des Phenyl- droxylamins ganz besonders stark durch hohe $H^{\cdot}$ oder OH'-Konzentration des ktrolyten bedingt ist, so muß man, um es in erheblicherer Menge in Substanz lassen, das Nitrobenzol in schwach saurem oder schwach alkalischem Elektro- n reduzieren. F. Haber konnte in der Tat durch elektrolytische Reduktion aus trobenzol sowohl in essigsaurer wie in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung, deren H'-Konzentration durch Chlorammonium abgeschwächt war, Phenylhydroxylamin Substanz darstellen, im letzteren Falle mit einer Stromausbeute von 38%. ch in konzentrierter Schwefelsäure gelang es L. Gattermann[1]) Phenylhydroxyl- in als primäres Produkt der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols dadurch chzuweisen, daß er der Lösung Benzaldehyd zusetzte, mit welchem das Phenyl- droxylamin nach: $C_6H_5CHO + HOHNC_6H_5 = C_6H_5CH \underset{\diagdown\, O\, \diagup}{-} NC_6H_5 + H_2O$ sich einem in Schwefelsäure unlöslichen Körper kondensiert, so daß es eine zu reichend schneller Umlagerung erforderliche Konzentration nicht erreichen kann. kann also kein Zweifel sein, daß, wie es auch für die rein chemische[2]) eduktion des Nitrobenzols feststeht, seine elektrolytische Reduktion unter allen Umständen zunächst zum Phenylhydroxylamin führt.

Die weitere Reduktion dieses Körpers zum Anilin geschieht, wie gesagt, an atinkathoden nur schwierig, so daß leicht eine Konzentration des Phenylhydroxyl- mins entsteht, bei welcher sekundäre Veränderungen desselben mit größerer Ge- chwindigkeit vor sich gehen und zu Nebenprodukten führen. Nachdem nun . Elbs[3]) gezeigt hatte, daß in wässerig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Zink- athode oder in Eisessiglösung an einer Bleikathode die Mengen der Neben- rodukte zugunsten einer gesteigerten Ausbeute an Anilin vermindert werden önnen, stellte sich ganz allgemein heraus, daß man durch geeignete Wahl des athodenmaterials die wichtige Aufgabe lösen kann, die Darstellung der minoverbindungen glatt und fast ohne Nebenreaktionen elektrolytisch durchzu- führen.

Ist der Elektrolyt eine verdünnte Säure, so werden die Nitrokörper, sei , daß sie in Alkohol gelöst oder einfach in der wässerigen Flüssigkeit fein mulgiert gehalten werden, an Kathoden aus Zink, Blei, Zinn, Kupfer, Queck- silber leicht und vollständig mit fast der theoretischen Stromausbeute auch bei tromdichten bis zu 0,18 Amp/qcm zu den Aminoverbindungen reduziert, deren alze man durch Eindampfen der Kathodenlauge sofort in reinen Kristallen er- hält[4]). Von jenen Metallen sind Zinn und Kupfer besonders wirksam, wenn sie ich in Schwammform auf der Kathode befinden. Deshalb genügt auch oft die Anwendung solcher Kathoden, z. B. Platin oder Nickel, an welchen sonst kaum Amin entsteht, wenn man kleine Mengen der Salze dieser Metalle, z. B. Zinn-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 3040; vgl. auch ebenda 3037 (1896).

[2]) Vgl. E. Bamberger und J. Lagutt, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1500; E. Bamberger und F. Tschirner, ebenda 1523 (1898).

[3]) Chem. Ztg. 17, 209 (1893); Zeitschr. Elektroch. 2, 471 (1896).

[4]) C. F. Boehringer und Söhne D. R. P. 116942 (1900); K. Elbs und F. Silbermann, Zeitschr. Elektroch. 7, 589 (1901). Vgl. auch W. Loeb, Zeitschr. Elektroch. 4, 436 (1898).

chlorür, Kupferchlorür oder -sulfat, dem Elektrolyten hinzufügt, aus welchem Strom dann die Metalle schwammförmig auf der Elektrode niederschlägt, wenn man die Metalle als feine Pulver in die Lösung einträgt.

Die Wirkung dieser Metalle beruht, wie man wohl auch ohne daß Feststellung der betreffenden Strompotentialkurven der strenge Beweis bisher bracht wäre, kaum zweifeln darf, darauf, daß sie den am Platin langsamen Vo der elektrolytischen Reduktion des Phenylhydroxylamins so beschleunigen, zu Nebenreaktionen in irgend erheblicherem Umfange ausreichende Konzentrati dieses Körpers an der Elektrode oder im Elektrolyten nicht verharren kö Gestützt wird diese Auffassung dadurch, daß das feinverteilte Kupfer, wel wenigstens bei Temperaturen bis zu 50°, unter den oben genannten Met nicht auch schon Nitrobenzol stark reduziert, Phenylhydroxylamin bei gew licher Temperatur fast momentan in Anilin überführt[1]). Den starken katalytisc Einfluß der genannten Metalle auf die Anilinbildung könnte man dann so de daß sie sehr schnell mit dem vom Strome erzeugten Phenylhydroxylamin Wechselwirkung treten, es zu Anilin reduzieren und dabei wieder Ionen bil aus denen sie vom Strom in Schwammform immer wieder abgeschieden wer

Auch in alkalischer Lösung ist die Darstellung des Anilins aus e giertem Nitrobenzol mit guter Strom- und Materialausbeute möglich, jedoch bei hoher Temperatur, 80 bis 100°, und an einer Kupferkathode[2]). Die Art deren Wirksamkeit ist hier noch nicht geklärt, doch scheint es, als ob hier das Kupfer für die depolarisierende Wirkung des Phenylhydroxylamins, für seinen Übergang in Anilin besonders günstig wäre[3]). Da man bei der El trolyse einer Kochsalzlösung im Kathodenraum Alkali erhält, und dessen D stellung bei Benutzung von Diaphragmen, wie weiter unten (Kap. 14, B, 3, c) zeigen ist, technisch bei etwa 90° betrieben wird, so kann man die zur Alk gewinnung durchgeführte Alkalichloridelektrolyse mit dem genannten Verfah der Anilindarstellung vereinigen, zumal die Abscheidung des erhaltenen Ani von der kathodischen Alkalilauge auf mechanischem Wege in denkbar einfach Form geschehen kann[4]). Dieses Verfahren wird zurzeit in großem technisch Maßstabe in Betrieb gesetzt, nachdem die in der Apparatur liegenden Schwierig keiten beseitigt sind; Einzelheiten der benutzten Apparate sind aber nicht bekan

Arbeitet man nun mit einer Elektrode, z. B. aus Platin oder Nickel, welcher das Phenylhydroxylamin nicht sofort weiter zum Amin reduziert wird, bleibt ersterem Zeit, sich durch sekundäre chemische Vorgänge zu veränder Dadurch verschwindet es und entzieht dem Strome das Material, welches zur Darstellung von Anilin nötig hätte.

Von den Nebenreaktionen kommt in erster Linie die Wechselwirkung i Betracht, welche zwischen Nitrosobenzol, welches ja an der Kathode dauern nachgeliefert wird, und dem aus ihm entstandenen Phenylhydroxylamin sich vol zieht; es bildet sich dabei glatt Azoxybenzol

$$(1) \qquad C_6H_5NO + C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5N\underset{\diagdown\diagup \atop O}{-}NC_6H_5 + H_2O \quad .$$

Dieser Vorgang ist in alkalischer Lösung ein fast momentaner, in saur Lösung verläuft er jedoch mit verhältnismäßig geringer Geschwindigkeit. Dadurc tritt ein erheblicher Unterschied im Verlaufe der Nitrobenzolreduktion in alk lischen oder sauren Elektrolyten hervor.

---

[1]) A. Chilesotti, Zeitschr. Elektroch. 7, 768 (1901).

[2]) C. F. Boehringer und Söhne, D. R. P. 130742 (1901).

[3]) Vgl. die Versuche von W. Loeb und R. W. Moore, Zeitschr. physik. Chem. 47, 4 (1904).

[4]) M. Buchner, Ber. d. V. Internat. Kongresses f. angew. Ch. Bd. 4, 623 (1903).

Betrachten wir nun zunächst den Verlauf in alkalischer Lösung.

Durch das auch bei anfangs neutralem Elektrolyten an der Kathode entstehende Alkali wird, wenn nicht die oben erwähnten ganz besonderen Maßnahmen zur Erhaltung des Phenylhydroxylamins oder zu seiner Umwandlung in Anilin getroffen werden, das Phenylhydroxylamin zur Bildung von Azoxyverbindungen veranlaßt, und damit die Reduktion von ihrem geraden Wege, der zum Anilin führen würde, auf einen Nebenweg abgedrängt.

Hierzu kommt, daß in alkalischer Lösung noch folgende weitere rein chemische Umwandlungen des Phenylhydroxylamins möglich sind:

Bei Luftabschluß vollzieht sich in wässeriger Natronlauge langsam, bei zunehmendem OH'-Gehalt der Lösung mit wachsender Geschwindigkeit, der Vorgang [1])

$$3\,C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5N \underset{\diagdown\diagup \atop O}{-} NC_6H_5 + C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O \quad ,$$

während durch alkoholisches Kali Azobenzol entsteht [2]):

$$2\,C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5N = NC_6H_5 + 2\,H_2O \quad .$$

In wäßrig alkoholischer Lösung sind beide Vorgänge möglich, aber (2) mit sehr viel kleinerer Geschwindigkeit als (3), und dieser wieder verläuft sehr viel langsamer als Vorgang (1) [2]), so daß an Platin- oder Nickelkathoden in alkalischer Lösung bei der Reduktion des Nitrobenzols zunächst wesentlich Azoxybenzol neben kleinen Mengen Azobenzol und Spuren von Anilin entsteht.

Das Azoxybenzol unterliegt nun seinerseits auch der elektrolytischen Reduktion, ist aber, wenigstens an Platin oder Nickel [3]), ein schwächerer Depolarisator als Nitrobenzol. Es kann daher die elektrolytische Reduktion des letzteren bei der Azoxystufe festgehalten werden, wenn man entweder das Kathodenpotential auf einem konstanten und so niedrigen Werte hält, daß dabei eine nennenswerte Weiterreduktion des Azoxybenzols noch nicht eintreten kann, oder indem man die Konzentration der Azoxyverbindung so niedrig hält, daß sie auch neben einer kleinen Nitrobenzolkonzentration noch nicht an der kathodischen Reduktion teilnimmt. Der erstere, von F. HABER den theoretischen Erwägungen zuliebe eingeschlagene Weg ist für präparative Zwecke nicht gangbar, da er, ähnlich wie eine Metalltrennung mit konstanter Spannung, infolge der Begrenzung des Kathodenpotentials eine, mit Abnahme der Nitrobenzolkonzentration (nach Formel 11, S. 306) sich dauernd vermindernde Stromstärke erfordert. Der zweite Weg dagegen ist für präparative Zwecke unter geeigneten Umständen leicht zu beschreiten: Hält man z. B. Nitrobenzol in wässeriger Natronlauge durch ein kräftiges Rührwerk suspendiert, so löst es sich schnell und reichlich genug im Wasser, daß man es an einem Nickeldrahtnetzzylinder mit erheblicher Stromdichte fast völlig ohne Wasserstoffentwicklung reduzieren kann [4]). Es geht hierbei, wenn die Temperatur nicht zu hoch steigt, fast ausschließlich in Azoxybenzol über, welches, bei Temperaturen unter 90°, in wässeriger Natronlauge so wenig löslich ist, daß es unter solchen Umständen kein nennenswertes Depolarisationsvermögen mehr besitzt.

In alkoholisch-alkalischer Lösung können auch solche Azoxykörper, welche in Alkohol schwer löslich sind, wie z. B. Azoxyanisol, als einzige Produkte der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper erhalten werden, während umgekehrt die annähernd gleiche Löslichkeit von Nitro- und Azoxykörper eine mit guter Ausbeute erfolgende Darstellung der letzteren ausschließt.

---

[1]) E. BAMBERGER und F. BRADY, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 271 (1903).

[2]) F. HABER, Zeitschr. angew. Chem. 1900, 435.

[3]) Ob auch an anderen Elektroden, ist vorläufig unbekannt.

[4]) W. LOEB, Zeitschr. Elektroch. 5, 335 (1898). Vgl. auch D. R. P. 127727 (1900) und 141535 (1902).

Wird also Nitrobenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung reduziert, so Azoxybenzol um so weniger bestehen, je höhere Stromdichte man anwendet je länger man die Reduktion fortsetzt.

Die Alkalität erteilt man in diesen Fällen der Lösung, indem Natriumacetat zusetzt[1]). Dasselbe ist in mäßig verdünntem, etwa 70proz Alkohol, wie er zum Auflösen reichlicherer Mengen der meisten Nitr ausreicht, erheblich löslich. Das bei der Elektrolyse dieses Salzes an der K auftretende Alkali genügt, um die Bildung der Azoxyverbindung nach Vorg sofort eintreten zu lassen, andererseits bleibt so die gesamte im Elekt auftretende Menge an freiem Alkali möglichst klein, was zur Vermeidung Nebenvorgängen, Kondensationen, Verharzungen usf., wie sie zuviel freies leicht bewirkt, sowie für die Schonung der Diaphragmen wichtig ist.

Das Azoxybenzol geht bei der Reduktion ausschließlich in Hydr benzol über.

$$(4) \qquad C_6H_5N \underset{O}{\diagdown\!\diagup} NC_6H_5 + 4H \rightarrow C_6H_5NH - NHC_6H_5 + H_2O \; .$$

Bei energischer Reduktion des Nitrobenzols in alkoholisch-alkalischer Lö beobachtet man aber als Hauptprodukt stets zunächst Azobenzol, und nach diesem erscheint reichliches Hydrazobenzol. Wenngleich Azobenzol Phenylhydroxylamin nach Vorgang (3) sich bilden kann, so ist doch dessen schwindigkeit auch in der Hitze noch zu gering, um das reichliche Auftreten Azobenzols zu veranlassen. Dasselbe bildet sich vielmehr durch Wechselwirk des stark reduzierenden Hydrazobenzols einerseits mit dem Luftsauerstoff, allem aber andererseits mit dem noch unreduziert vorhandenen Nitrobenzol; neben wird bei dieser Umsetzung Azoxybenzol zurückgebildet:

$$(5) \qquad \begin{aligned} 3\,C_6H_5NH - NHC_6H_5 + 2\,C_6H_5NO_2 &\rightarrow 3\,C_6H_5N = NC_6H_5 \\ &+ C_6H_5N \underset{O}{\diagdown\!\diagup} NC_6H_5 + 3\,H_2O \; . \end{aligned}$$

Dieser besonders in höherer Temperatur mit großer Geschwindigkeit verlauf Vorgang beseitigt alsbald immer wieder das aus dem Azoxybenzol entsteh Hydrazobenzol und erlaubt eine sehr einfache und glatte elektrochemische Dar stellung von Azoverbindungen. Diese nimmt man gemäß den oben allgem dargelegten Überlegungen zweckmäßig mit hoher Stromkonzentration vor. D kann hier um so einfacher geschehen, als hohe Stromdichten bei der stark depol sierenden Wirkung des Nitrobenzols ohne Bedenken anzuwenden sind. Steig man die Temperatur bis zum Siedepunkt der alkoholischen Lösung, so wird Geschwindigkeit der elektrochemischen Reduktion so gesteigert, daß man Stromdichten von 0,06 bis 0,09 Amp/qcm arbeiten kann, ohne daß Wasserst entwicklung vor völligem Verbrauch des Nitrobenzols eintritt[1]).

Ist die zur Überführung der angewandten Nitrobenzolmenge in Azobenz nach $2\,C_6H_5NO_2 + 8H \rightarrow C_6H_5N = NC_6H_5 + 4\,H_2O$ erforderliche Strommeng verbraucht, so wird dieser Punkt unter den genannten Bedingungen durch d Beginn reichlicher Wasserstoffentwicklung bezeichnet. Da aber das Nitrobenz nicht unmittelbar sondern auf einem weiten Umwege in Azobenzol übergel und hierbei auch Luftsauerstoff, natürlich unter Aufhebung eines kleinen Te der Reduktion mitwirkt, sind im gedachten Augenblick stets noch Azoxy- u Hydrazobenzol im Elektrolyten, und man beseitigt sie zweckmäßig: das erste durch weitere Zuführung einer kleinen Strommenge mit niederer Stromdich das letztere durch Einblasen von Luft in den Elektrolyten nach beendigt

---

[1]) K. Elbs und O. Kopp, Zeitschr. Elektroch. 5, 108 (1898).

...tion. Auf diese Weise kann man leicht reine Azoverbindungen in guter ...- und fast theoretischer Materialausbeute darstellen. Daß man unter ver-...ten Arbeitsbedingungen auch reichlichere Mengen von Azoxy- oder Hydrazo-...dungen neben den Azoverbindungen erhalten kann, ist selbstverständlich.

Die Azoverbindungen ihrerseits sind nun noch weiter zu den **Hydrazo-...ndungen** elektrolytisch reduzierbar; sie sind jedoch erheblich schwächere ...risatoren als die Nitroverbindungen. Daher tritt bei der hohen Strom-..., bei welcher jene zweckmäßig dargestellt werden, alsbald Wasserstoff auf, ... alle Nitroverbindung verschwunden ist, seine Entwicklung hört aber wieder ... auf, zumal in der Hitze, wenn die Stromstärke auf etwa $^1/_2$ bis $^1/_4$ der ... der Azobenzolbereitung gebrauchten herabgemindert wird. Jetzt wird das ...benzol zum Hydrazobenzol reduziert:

$$C_6H_5N = NC_6H_5 + 2H \rightarrow C_6H_5NH - NHC_6H_5\quad ,$$

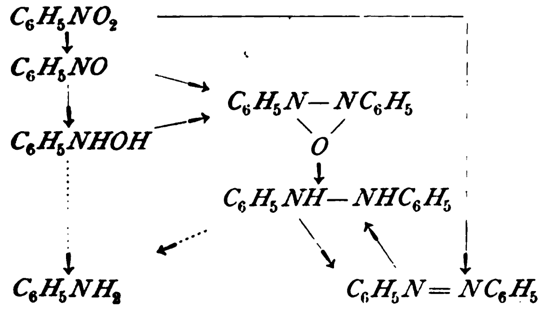
... Wasserstoff tritt erst auf, wenn fast alles Azobenzol verschwunden ist. Das ...razobenzol seinerseits kann kaum mehr weiter zum Anilin vom Strome re-...iert werden. Die Hydrazoverbindungen entstehen hierbei in so guter Aus-...te und kristallisieren aus dem erkaltenden Elektrolyten in solcher Reinheit, ... ihre Darstellung durch elektrolytische Reduktion eine ebenso elegante wie ...teilhafte ist. Läßt man den noch heißen, die Hydrazoverbindung enthaltenden ...ktrolyten in warme Schwefelsäure fließen, so erfolgt alsbald Umlagerung des ...drazobenzols in Benzidin

$$C_6H_5NH - NHC_6H_5 \rightarrow H_2NC_6H_4 - C_6H_4NH_2$$

... Abscheidung des schwerlöslichen Benzidinsulfats, des Ausgangsmaterials für ...tvolle Farbstoffe. Dieses kann man auch, aber wegen der nicht ganz zu ver-...eidenden Entstehung des isomeren, für Farbstoffdarstellung störenden Diphe-...ns weniger vorteilhaft, durch elektrolytische Reduktion des Azobenzols in ...koholisch-saurer Lösung darstellen[1].

Die elektrolytische Darstellung der Azo- und Hydrazoverbindungen ist, wie ...an sieht, eine ganz allgemein anwendbare, während diejenige der Azoxyver-...bindungen, wie erwähnt, an bestimmte Löslichkeitsunterschiede derselben und der ...gehörigen Nitrokörper gebunden ist.

Im Verlaufe der elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung tritt, wie ...zeigt wurde, das Hydrazobenzol zweimal auf: zuerst als Zwischenprodukt aus ...oxybenzol entstehend, dann als Endprodukt aus Azobenzol hervorgegangen. ...t man die besprochenen gegenseitigen Beziehungen der hier auftretenden ...örper zusammen, so erhält man folgendes Schema für die elektrolytische Re-...ktion der Nitrokörper in alkalischer Lösung, in welchem die nur schwierig, ...w. glatt nur unter besonderen Umständen, durchführbaren Umwandlungen durch ...nktierte **Linien** angedeutet sind.



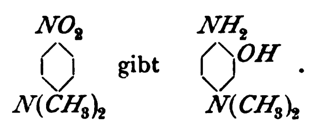
[1]) W. Loeb, Zeitschr. Elektroch. 7, 320 und 333 (1898).

In anderer Weise als in alkalischer Lösung gestalten sich die Neben-reaktionen, wie oben gesagt, in saurer Lösung. Hier tritt zwar auch die nach Vorgang (1) erfolgende Bildung von Azoxybenzol auf, sie verläuft aber mit so geringer Geschwindigkeit, daß sie nur da, wo die anderen möglichen Vorgänge auch gehemmt sind, eine größere Bedeutung erlangen kann. Dann wird auch hier das Azoxybenzol zum Hydrazobenzol weiter reduziert, welches sich nun in Benzidinsalze umlagert[1]).

In viel stärkerem Maße als dem Vorgang (1) unterliegt in saurer Lösung das Phenylhydroxylamin einer anderen Umwandlung, der Umlagerung in *p*-Amino-phenol:

$$(8) \qquad C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown OH \end{matrix} .$$

Dieser Vorgang verläuft bei gegebener Konzentration des Phenylhydroxylamins um so schneller, je stärkere und je konzentriertere Säure der Elektrolyt enthält. Man kann ihn zur Darstellung zahlreicher *p*-Aminophenole verwenden, indem man in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Nitrokörper elektrolytisch reduziert[2]). Ist in letzteren die Parastellung besetzt, so tritt das OH zu NH_2 in die Orthostellung[3]), z. B.



Da aber in saurer Lösung das Phenylhydroxylamin auch am Platin zwar kein sehr starker, aber immerhin ein nicht unwirksamer Depolarisator ist, werden dem *p*-Amidophenol bei der Nitrobenzolreduktion um so größere Mengen Anilin sich zugesellen, je geringer durch den Säuregehalt die Geschwindigkeit von Vorgang (8) ist.

Vorgang (8) kann nun noch mannigfache Abänderungen erfahren. Bei Gegenwart von Alkohol verestert die Säure Teile z. B. des Aminophenols und bildet Phenetidin:

$$(9) \qquad C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown OH \end{matrix} + C_2H_6O \rightarrow C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + H_2O \quad .$$

In starker, zumal rauchender Schwefelsäure geht das Aminophenol in seine Sulfosäure über:[4])

$$(10) \qquad C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown OH \end{matrix} + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_3 \begin{matrix} \diagup NH_2 \; (1) \\ - SO_3H \, (3) \\ \diagdown OH \; (4) \end{matrix} + H_2O \quad .$$

In konzentrierter wässeriger Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure entstehen aus Phenylhydroxylamin an Stelle des Aminophenols wesentlich *p*-Chloranilin neben wenig *o*-Chloranilin, bzw. die entsprechenden Bromverbindungen[5]):

$$(10) \quad C_6H_5NHOH + HCl \rightarrow C_6H_5NHCl + H_2O \rightarrow C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown Cl \end{matrix} + H_2O \; .$$

Die Folge aller dieser Nebenvorgänge ist, daß in stark saurer Lösung die Elektrolyse der Nitrokörper an Platinkathoden meist mehrere Reaktionsprodukte zugleich liefert. Die Zahl derselben steigt noch, wenn in verdünnt saurer und alkoholischer Lösung auch dem Vorgang der Azoxybenzolbildung Gelegenheit gegeben wird, sich zu betätigen. Dann treten Anilin, *p*-Aminophenol, Phenetidin,

---

[1]) W. LOEB, Zeitschr. Elektroch. 3, 441 (1896).

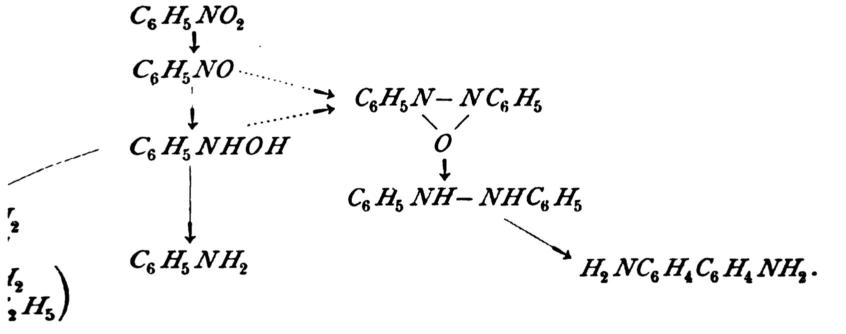
[2]) L. GATTERMANN, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1899, 2810 (1893); 27, 1929 (1894); 29, 3034 (1896).

[3]) D. R. P. 81625.

[4]) A. A. NOYES und A. A. CLEMENT, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 990 (1893).

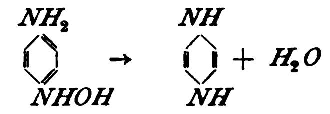
[5]) W. LOEB, Zeitschr. Elektroch. 3, 46 (1896).

l und Benzidin gleichzeitig als Reaktionsprodukte auf. Damit die
ıus diesem möglichen Gewirr von Körpern in einheitliche Richtung
die Geschwindigkeit eines der nebeneinander laufenden Vorgänge sehr
lie der anderen gesteigert werden. Das gelingt, wie oben gezeigt wurde,
eiterreduktion des Phenylhydroxylamins zum Anilin durch die seine
ionsfähigkeit außerordentlich steigernde Wirkung gewisser Kathoden-
. An ihnen wird das Phenylhydroxylamin mit hoher Stromdichte, also
ll, in Anilin verwandelt, ehe es Zeit hat, nach einer Nebenrichtung hin
rändern. Freilich muß dazu auch die Geschwindigkeit der Neben-
lso besonders die der Bildung von Aminophenolen oder Chloranilinen,
end verminderte sein. Da diese mit zunehmender Säurekonzentration
unimmt, erfolgt glatte Bildung der Aminoverbindungen auch an den
nders geeigneten Kathodenmaterialien nur in verdünnt schwefelsaurer
urer Lösung.
menfassen kann man die in saurer Lösung bei der Reduktion von
ı auftretenden Reaktionsmöglichkeiten durch das Schema:



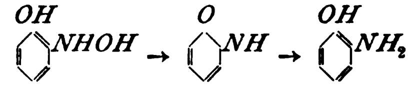
ron F. HABER entwickelten Schemata für die Reduktion des Nitrobenzols
:ht so zu verstehen, daß jede andere Nitroverbindung sich ganz analog
üßte. Im Gegenteil: oft zeigt sich ja, daß der Verlauf der Reduktion
n oder anderen Richtung nur durch Überwiegen der Geschwindigkeit
ım ein Ausgangsmaterial konkurrierenden Vorgänge bedingt ist. Die
schwindigkeit eines Vorgangs ist nun aber bei mehreren analogen
erselben Reihe oft außerordentlich verschieden, je nach Art und Ort
einfache Benzolverbindung eingetretenen Substituenten. Es sind also
ierten Nitrobenzolen unter Umständen recht erhebliche Verschiebungen
der elektrolytischen Reduktion denkbar. Treten aber solche ein, so
große Wert des HABERschen Schemas darin, daß es uns alsbald den-
rgang anzeigt, dessen Reaktionsgeschwindigkeit eine besondere Be-
ıg, bzw. denjenigen, dessen Geschwindigkeit eine auffallende Hem-
ıren hat, und daß es so unseren auf die Aufklärung der beobachteten
g hinzielenden Versuchen die Richtung angibt. Einige Beispiele sollen
ern:
den drei Nitranilinen wird in alkoholisch-alkalischer Lösung nur das
n analog dem Nitrobenzol zu der entsprechenden Azoverbindung, dem
azobenzol, reduziert[1]), während unter gleichen Bedingungen *o*- und
ı glatt in *o*- und *p*-Phenylendiamin übergehen[2]). Der Grund liegt darin,
las aus *p*-Nitranilin zunächst entstehende *p*-Amidophenylhydroxylamin
er Wasserabspaltung in ein Chinondiimid übergeht:

ELBS u. O. KOPP, Zeitschr. Elektroch. 5, 110 (1898).
ROHDE, Zeitschr. Elektroch. 7, 339 (1900).



also keine Azoxyverbindung gibt, und daß das Chinonimid seinerseits sehr leich Diamin reduziert wird. Auch *o*-Amidophenylhydroxylamin gibt ein *o*-Chinon während die *m*-Verbindung hierzu nicht befähigt ist und sich daher bei der reduktion normal verhält.

Aus ähnlichen Gründen gehen *o*- und *p*-Nitrophenol auch in alkal Lösung und an Platin- oder Nickelkathoden glatt in die Amidoverbindungen indem auch hier Chinonabkömmlinge entstehen; z. B.:



während *m*-Nitrophenol, welches kein Chinonimid geben kann, in alkali Lösung das leicht veränderliche *m*-Azophenol gibt[2]). Jene Umwandlungen in Ch imide müssen aber auch ausbleiben, wenn das Phenolhydroxyl verestert ist; geben die Methyl- oder Äthyläther des *o*- und *p*-Nitrophenols bei Redukti alkalischer Lösung die entsprechenden Azo- und Hydrazoverbindungen[3]).

Gleich dem Hydrazobenzol widerstehen auch seine nächsten Homol der Reduktion zu Aminoverbindungen fast vollständig. Kompliziertere Hyd verbindungen unterliegen ihr aber so leicht, daß sie bei der rein chemi wie bei der elektrolytischen Reduktion der entsprechenden Azoverbindungen auftreten und dabei alsbald unter Spaltung des Moleküls zu 2 Molekülen Aminoverbindungen weiter reduziert werden. So können z. B. Azofarbstof schwach saurem Elektrolyten an Zinnkathoden glatt zu einer zinnfreien salz Lösung zweier Aminoverbindungen reduziert werden, z. B.:

$$\underset{1.}{HO_3S} \cdot \underset{4.}{C_6H_4} \cdot \underset{1.}{N} = N \cdot C_{10}H_6 \cdot \underset{2.}{OH} + 4H \rightarrow \underset{1.}{HO_3S} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{4.}{NH_2}$$

$$+ \underset{1.}{H_2N} \cdot C_{10}H_6 \cdot \underset{2.}{OH} \ .$$

Unterliegen gleichzeitig zwei verschiedene Nitrokörper RNO_2 und *R* der elektrolytischen Reduktion, so ist denkbar, daß beide auch gleichzeiti Nitrosokörper reduziert werden. Ist dieser aber im einen Falle etwas le reduzierbar als im anderen, so wird der Hydroxylaminabkömmling des eine dem Nitrosokörper des anderen reagieren können, und man kommt zu gemi Azoxykörpern:

$$RNHOH + R'NO \rightarrow \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{RN - NR'} + H_2O \ ,$$

aus denen natürlich auch gemischte Hydrazokörper und Azokörper ent müssen. Deren Auftreten ist aber offenbar an die genannten Bedingunge knüpft; da diese aber von den Versuchsbedingungen, Lösungsmittel, S dichte usf. stark beeinflußt werden, wird auch die Entstehung gemischter körper, welche für Gewinnung von Azofarbstoffen wichtig wäre, oft nur sch und unsicher, oft auch gar nicht durch elektrolytische Reduktion verschie Nitrokörper zu erreichen sein, wie es die Erfahrung auch gelehrt hat[4]).

---

[1]) K. Elbs, Journ. f. prakt. Ch. 43, 39 (1891).
[2]) E. Klappert, Zeitschr. Elektroch. 8, 791 (1902).
[3]) K. Elbs, Zeitschr. Elektroch. 7, 145 (1900).
[4]) W. Loeb, Zeitschr. Elektroch. 5, 460 (1898).

Zum Schluß seien die Bedingungen angegeben, unter denen die einzelnen [n]icht faßbaren Reduktionsprodukte des Nitrobenzols am vorteilhaftesten dar[ge]stellt werden. Stets dient als Kathode ein Nickeldrahtnetz; die Anode besteht [au]s Blei.

Anilin[1]): Kathodenlösung: 40 g Nitrobenzol in 30 ccm Alkohol gelöst [un]d dann emulgiert in 250 ccm Wasser mit 22 g HCl und 1 g $SnCl_2$, $2H_2O$. [Te]mp. 20—40°, D_K = 0,10 bis 0,12 Amp/qcm, Anodenlösung in der Tonzelle [..p]rozentige Schwefelsäure. Stromausbeute 80%, Materialausbeute an reinem [Ani]lin 85%[2]).

Azoxybenzol[3]). Kathodenflüssigkeit in der Tonzelle: 30 g Nitrobenzol in [.]0 g Natronlauge von 2,5% durch einen Rührer gut emulgiert, Temp. die der [Um]gebung, D_K = 0,05—0,07 Amp/qcm, Stromzufuhr 20—21 Amp/Std., Anoden[lö]sung schwach angesäuerte Natriumsulfatlösung. Materialausbeute an reiner Sub[st]anz 60%[4]).

Azobenzol[5]). Hohes, enges Becherglas, dessen oberes Drittel ganz frei [b]leibt und als Rückflußkühler wirkt. Kathodenlösung: 20 g Nitrobenzol und 5 g kri[sta]llisiertes Natriumacetat gelöst in 200 ccm 70prozentigen Alkohols; Temp. anfangs [.]°, allmählich durch die Stromwärme bis zum Siedepunkt der Lösung steigend. D_K 0,06—0,09 Amp/qcm, Stromzufuhr 17,4 Amp/Std.; nach eingetretener Wasser[s]toffentwicklung noch 1—2 Amp/Std. mit verminderter Stromdichte. Anoden[lö]sung: kalt gesättigte, chlorfreie Sodalösung. Stromausbeute über 80%, Material[au]sbeute (nach Oxydation von Hydrazobenzol durch einen Luftstrom) über 90%.

Hydrazobenzol[6]). Apparat und Anodenlösung wie bei Azobenzol. Kathoden[lö]sung: 14,8 g Azobenzol (bzw. aus 20 g Nitrobenzol zunächst hergestellt) und [.] g kristallisiertes Natriumacetat gelöst in 200 ccm 70prozentigem Alkohol. Temp. [Si]edepunkt der Lösung; D_K 0,01—0,03 Amp/qcm; Stromzufuhr 4,4 Amp/Std. [H]ierauf unter Erkaltenlassen des Elektrolyten nach 0,5 Amp/Std. mit ganz kleiner Stromdichte Stromausbeute über 80%, Materialausbeute über 90%.

e) Elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Körper.

1. Allgemeines.

Als schwer reduzierbare Körper wurden bei den theoretischen Betrachtungen [s]olche Stoffe genannt, welche nicht eigentlich als Oxydationsmittel und Depolari[s]atoren gelten können, und für deren Reduktion dem Wasserstoff durch Anwendung [b]estimmter Kathoden mit hoher Überspannung besondere Reduktionsenergie er[t]eilt werden muß. Es handelt sich hierbei vor allem um Verbindungen, welche die CO-Gruppe enthalten. Wie groß in aromatischen Verbindungen der Unterschied der Reduzierbarkeit dieser und der im vorigen Abschnitt behandelten Nitrogruppe ist, zeigt die Tatsache, daß in nitrierten, aromatischen Ketonen, z. B. Nitrobenzophenon, an Nickel- oder Kupferkathoden die Nitrogruppe vollständig reduziert wird ohne die geringste gleichzeitige Veränderung der CO-Gruppe[7]).

Die Kathodenmaterialien, an denen die elektrolytische Reduktion der Karbonylgruppe mit befriedigender Stromausbeute erreichbar ist, sind nach J. Tafel

---

[1]) A. Chilesotti, Zeitschr. Elektroch. 7, 770 (1901).

[2]) Mit Strom- und Materialausbeuten von 91—97% erhält man Toluidine, wenn man 20 g o- oder p-Nitrotoluol in 35 ccm Alkohol löst und in 300 ccm 5prozentiger Salzsäure bei etwa 40° emulgiert und im übrigen wie oben arbeitet.

[3]) K. Elbs, Übungsbeispiele S. 77.

[4]) Das Azoxybenzol löst etwas Nitrobenzol und entzieht es der Reduktion, es muß durch Wasserdampf abgeblasen werden.

[5]) K. Elbs, Übungsbeispiele S. 78.

[6]) Ebenda S. 83.

[7]) K. Elbs und A. Wogrinz, Zeitschr. Elektroch. 9, 428 (1903).

Blei, Quecksilber und Kadmium; Kathoden aus Quecksilber gestatten hö Stromausbeuten (unter Umständen auch weitergehende Reduktion) als solche Blei, sind aber weniger bequem anzuwenden als diese[1]). Die Bleikathoden erf dazu zweckmäßig eine besondere Vorbereitung, welche ihnen eine gelock etwas schwammige Oberfläche erteilt[2]). Sie werden zu diesem Behufe — B bleche nach vorheriger, gute Zirkulation des Elektrolyten bezweckender Du lochung — mit nassem Sande abgerieben, dann in 20prozentiger Schw säure beidseitig mit 0,02 Amp/qcm $^1/_2$ Stunde lang oxydiert und so oberfläc mit Bleisuperoxyd überzogen, dann mit kaltem Wasser gespült, einige Minut siedendes Wasser getaucht, mit kochendem Alkohol abgespült und schnell an Luft getrocknet. Auch die stets benutzten Bleianoden werden in dieser W vorbereitet, lediglich um Spuren fremder Metalle von ihrer Oberfläche zu fernen, die ja wegen ihrer die Überspannung stark beeinträchtigenden Wir sorgfältig dem Elektrolyten fernzuhalten sind.

Die Reduktion der Ketone kann in drei verschiedenen Weisen vor sich geh

(1) $2 \, > CO + 2H \rightarrow \, > C(OH) - C(OH) <$ Pinakonbildung;

(2) $> CO + 2H \rightarrow \, > CH(OH)$ Bildung sekundärer Alkohole;

(3) $> CO + 4H \rightarrow \, > CH_2 + H_2O$ Bildung von „Desoxy"-Körpern.

Die Vorgänge (1) und (2) treten bei der Reduktion von Ketonen meist ne einander auf. Vorgang (3) tritt namentlich bei Harnsäureabkömmlingen, Sä amiden und Säureimiden auf.

Die der elektrochemischen Reduktion zu unterwerfenden Körper unterli auch hier wieder rein chemischen Nebenvorgängen, Kondensationen und ähnlic Veränderungen, z. B. wird Aceton zu Mesityloxyd und Phoron durch Alkali, we Pinakone zu Pinakolinen durch verdünnte Säuren verwandelt; es ist also mit ho Stromkonzentration (vgl. S. 317) zu arbeiten. Für sehr schwer reduzierbare Kö empfiehlt die Theorie die Anwendung hoher Stromdichten, sofern dadurch ni auch sekundäre Vorgänge begünstigt werden (S. 318). Da ferner die Erfahr gelehrt hat, daß die rein chemischen störenden Nebenvorgänge hier durch Te peratursteigerung mehr begünstigt werden als die elektrochemische Reduktio so ist bei diesen Vorgängen im allgemeinen auf tunlichst tiefe Temperatur W zu legen.

II. Reduktion von Ketonen.[4])

Die Reduktion der Ketone kann in alkalischer oder in saurer Lösung v genommen werden; als Lösungsmittel der Ketone dient, wenn Wasser nicht a reicht, verdünnter Alkohol, welchem entweder Natriumacetat oder Schwefels oder Phosphorsäure in Mengen von einigen Prozenten zugefügt wird.

In alkalischer Lösung entstehen vorwiegend sekundäre Alkohole; bei al phatischen Ketonen aber stören die Kondensationswirkungen des Alkalis so e heblich, daß die Darstellung sekundärer Alkohole auf diesem Wege sich nic empfiehlt. Dagegen treten bei aromatischen Ketonen die Kondensationswirkung zurück, und hier ist gerade die elektrolytische Reduktion in alkalischer Lösu ein ausgezeichnetes Mittel zur Gewinnung sekundärer Alkohole, der Benzhydrol

---

[1]) J. Tafel u. K. Schmitz, Zeitschr. Elektroch. 8, 281 (1902).

[2]) J. Tafel, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2215 (1900). Vgl. auch J. Tafel u. K. Naumar Zeitschr. phys. Ch. 50, 717 (1905).

[3]) Es kommt hierbei vielleicht auch in Betracht, daß die Überspannung des Wasserst welche bei höherer Temperatur noch nicht bekannt ist, bei gesteigerter Temperatur abnim ganz wie diejenige des Sauerstoffs.

[4]) K. Elbs u. K. Brand, Zeitschr. Elektroch. 8, 783 (1902); E. Merck, D. R. P. 1131 (1899). Vgl. auch H. Kauffmann, Zeitschr. Elektroch. 4, 461 (1897).

So z. B. gibt Benzophenon zu 30 g mit 6 g kristallisiertem Natriumacetat 00 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser gelöst an einem Bleizylinder von qcm Oberfläche mit 0,006 Amp/qcm nach Zufuhr von 10 Amp/Std. (statt theoretischen 8,9 Amp/Std.) Benzhydrol mit 90 % Materialausbeute:

$$C_6H_5COC_6H_5 + 2H \rightarrow C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_5 \quad .$$

In saurer Lösung dagegen, in welcher die elektrolytische Reduktion auch die der rein chemischen Reduktion mit Zink und Eisessig widerstehenden atischen Ketone stark einwirkt, entstehen im allgemeinen Pinakone und ndäre Alkohole nebeneinander. Die letzteren überwiegen bei den aliphaen Ketonen, die ersteren aber gerade bei den aromatischen Körpern; die kone sind hier aber auch oft besonders geneigt, die Umwandlung in Pinae zu erleiden. So gibt Benzophenon in der Wärme und mit hoher Stromte Benzpinakolin:

$$2\,C_6H_5COC_6H_5 + 2H \rightarrow (C_6H_5)_2COH \cdot COH(C_6H_5)_2$$
$$= (C_6H_5)_3C \cdot COC_6H_5 + H_2O \quad .$$

Bleibt jedoch bei Anwendung kleiner Stromdichten die Konzentration, in r das Benzpinakon auftritt, an der Kathode nur klein, und hält man die Temratur niedrig, so ist die Geschwindigkeft der Pinakolinbildung nur klein, und m Strom bleibt Gelegenheit, das Pinakon zum Benzhydrol, ja sogar bis zum henylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$ weiter zu reduzieren.

Für das gleiche Keton führt ein Übergang vom Blei zum Quecksilber als ktrodenmaterial dahin, daß der sekundäre Alkohol dem Pinakon gegenüber rwiegt. So fanden ELBS und BRAND[1]), daß Aceton, zu 300 g in 300 ccm rozentiger Schwefelsäure gelöst, bei 0,005 Amp/qcm und bei 15—16° 120 g ropylalkohol und 60 g Pinakonhydrat gab, während nach TAFEL und SCHMITZ[2]) g Aceton in 40prozentiger Schwefelsäure zu 50 ccm gelöst bei 0,16 Amp/qcm einer Quecksilberkathode bei 15° vollständig in Isopropylalkohol übergehen. ch Kampfer, welcher selbst an Bleikathoden kaum reduziert wird, ist an Quecker mit befriedigendem Erfolge reduzierbar und gibt dabei wesentlich Borneol, en sekundären Alkohol.

Nach F. ESCHERICH und M. MOEST[3]) wird Tetramethyldiamidobenzophenon, ches schon an Platin und Kupferkathoden reduziert wird, aber hier viel Pinakon t, an Bleikathoden fast völlig in das Hydrol übergeführt. Da dieses übrigens ch aus Tetradimethyldiamidodiphenylmethan durch anodische Oxydation entsteht, bietet die gleichzeitige, natürlich ohne Diaphragma vorzunehmende Elektrolyse eines Moleküls des Ketons und des Kohlenwasserstoffs in verdünnter Schwefele zwischen Bleielektroden ein sehr eigenartiges, gut durchführbares elektromisches Verfahren, das genannte Hydrol herzustellen:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\Big\rangle CO + 2H \rightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\Big\rangle CHOH \text{ an der Kathode,}$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\Big\rangle CH_2 + O \rightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\Big\rangle CHOH \text{ an der Anode.}$$

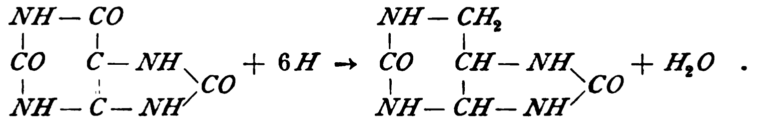
III. Reduktion von Harnsäureabkömmlingen, Säureamiden oder -imiden.

Durch elektrolytische Reduktion in starker, wässeriger Schwefelsäure und n Bleikathoden haben J. TAFEL und seine Mitarbeiter vor allem die Harnsäure d viele ihrer Abkömmlinge in interessante Produkte überzuführen vermocht.

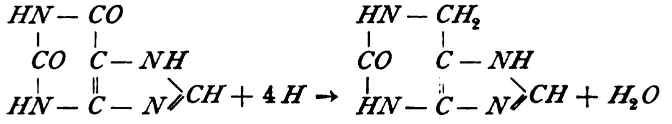
[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.
[3]) Zeitschr. Elektroch. 8, 849 (1902).

Für die zu wählende Konzentration der Schwefelsäure ist dabei maßgebenc sie genügend hoch sein muß, um eine möglichst große Konzentration d reduzierenden Körpers zu erlauben, andererseits darf sie nicht allzu hoch da in stärkerer Schwefelsäure die Gefahr steigt, daß das Ausgangsmaterial setzungen erleidet.

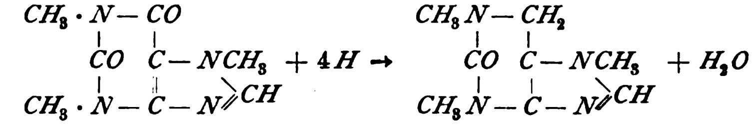
Die Harnsäure, deren Reduktion auf rein chemischem Wege bisher gelang, geht, in 75prozentiger Schwefelsäure gelöst und bei 5⁰ bis 8⁰ mög rasch reduziert, fast ausschließlich über in Puron [1]):



Beschränkt auf die Überführung einer CO- in eine CH_2-Gruppe, bleib elektrolytische Reduktion des der Harnsäure nahestehenden Xanthins und i Methylabkömmlinge, wie des Koffeïns oder Theobromins; es entstehen also als einheitliche Reduktionsprodukte Desoxyverbindungen, welche in Mat ausbeuten von etwa 70% an reinem Produkt erhalten werden [2]); z. B.:



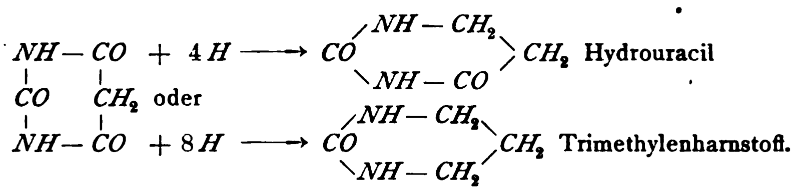
Xanthin Desoxyxanthin



Koffeïn Desoxykoffeïn.

Namentlich die Reduktion des Koffeïns und des Theobromins geht leicht mit befriedigender Stromausbeute vonstatten, wenn man die Lösung d Körper in 50prozentiger Schwefelsäure mit 0,02 bis 0,12 Amp/qcm bei etwa mit einem Stromüberschuß von etwa 20% der theoretischen Strommenge redu

Oxydationsprodukte der Harnsäure, Parabansäure, Alloxan und andere zykl Ureïde [3]), werden ebenfalls ziemlich leicht elektrolytisch reduziert, wenn s 60 bis 70prozentiger Schwefelsäure gelöst sind. Diese Körper enthalten stets entweder unmittelbar miteinander verbundene oder nur durch ein mittelstän C-Atom getrennte CO-Gruppen. Es entstehen bei der Reduktion stets me Produkte, je nachdem nur eine oder beide CO-Gruppen reduziert werden. gibt z. B. die Barbitursäure gleichzeitig:



[1]) J. Tafel, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 258 u. 279 (1901.

[2]) J. Tafel, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 75, 3194 (1899); J. Tafel und A. Weinsc ebenda 33, 3369 (1900); J. Tafel und B. Ach, ebenda 34, 1165 u. 1170 (1901).

[3]) J. Tafel und A. Weinschenk, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3883 (1900); J. Tafe Reindl, ebenda 34, 3286 (1901).

In ganz ähnlicher Weise werden auch Säureimide[1]), welche in Schwefelte gelöst sind, elektrolytisch an Bleikathoden reduziert, jedoch wird hier hnlich nur 1 CO in CH_2 verwandelt; so geht z. B. in 50prozentiger Schwefelte Succinimid in Pyrrolidon über:

$$\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} \!\!>\! NH + 4H \rightarrow \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} \!\!>\! NH + H_2O \quad ,$$

d nur ganz untergeordnete Mengen von Pyrrolidin entstehen daneben.

Ferner lassen sich durch dieses Reduktionsverfahren, freilich mit nur geringer om- und Materialausbeute, Amide zu den entsprechenden Aminen reduzieren[2]):

$$\underset{\text{Acetamid}}{CH_3CONH_2} + 4H \rightarrow \underset{\text{Äthylamin.}}{CH_3CH_2NH_2} + H_2O$$

Endlich werden auch Oxime und Hydrazone in 50prozentiger Schwefelte mit befriedigender Strom- und Materialausbeute an Bleikathoden zu inen reduziert[3]):

$$(R)(R_1)C = NOH + 4H \rightarrow (R)(R_1)CHNH_2 + H_2O \quad ;$$

$$(R)(R_1)C = N \cdot NHC_6H_5 + 4H \rightarrow (R)(R_1)CHNH_2 + C_6H_5NH_2 \quad .$$

Dioxime von β-Diketonen gehen in Diamine, ein Teil von ihnen aber auch icht infolge weniger weitgehender Reduktion in Pyrazolidine über[4]), z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; \| \\ \quad NOH \qquad NOH \end{matrix} + 8H \rightarrow \begin{matrix} CH_3CHCH_2CHCH_3 \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad NH_2 \quad\; NH_2 \end{matrix} + 2H_2O$$

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad NOH \qquad NOH \end{matrix} + 6H \rightarrow \begin{matrix} CH_3CH \cdot CH_2 \cdot CHCH_3 \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ \quad NH \text{———} NH \end{matrix} + 2H_2O \quad .$$

Namentlich die elektrolytische Reduktion der Oxime hat sich als ein sehr gemein anwendbares, wertvolles Verfahren erwiesen. Es kann danach z. B. Acetoxim $(CH_3)_2CNOH$, zu 20 % in 50prozentiger Schwefelsäure gelöst, 0,15 Amp/qcm und der Stromkonzentration 150 Ampere pro Liter bei 10 bis 20° propylamin $(CH_3)_2CHNH_2$ mit 66 % Materialausbeute hergestellt werden.

f) Hydrierung ungesättigter Verbindungen.

Die Reduktion von Äthylenbindungen zu einfachen Kohlenstoffbindungen:

$$- CH = CH - + 2H \rightarrow - CH_2 - CH_2 -$$

ßt sich elektrolytisch gut durchführen, und zwar an Quecksilberkathoden, an elchen Fumarsäure, Akonitsäure, Zimtsäure leicht in die entsprechenden gettigten Säuren verwandelt werden[5]). Die Einzelheiten dieser Vorgänge sind och nicht näher bekannt gemacht.

[1]) J. Tafel und M. Stern, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2224 (1900); J. Tafel und K. Eckner, ebenda 34, 3274 (1901).

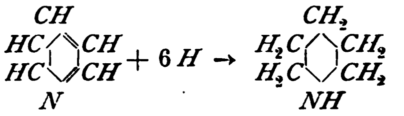
[2]) Th. B. Baillie und J. Tafel, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 68 (1899); s. auch die elektrolische Reduktion von Strychnin, Brucin usf.: J. Tafel, Lieb. Ann. 301, 291 (1898); 304, 24 (1899); J. Tafel und R. Naumann, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3291 (1901).

[3]) J. Tafel und E. Pfeffermann, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1510 (1902).

[4]) Dieselben, ebenda 36, 219 (1903).

[5]) C. Marie, Zeitschr. Elektroch. 9, 633 (1903).

Eine länger bekannte, ebenfalls erfolgreich durchführbare Reduktioı des Pyridins zu Piperidin:


,

welche an einer Bleikathode in einer Lösung von 1 Teil Pyridin in 1 10prozentiger Schwefelsäure bei einer Stromdichte von 0,12 Amp/qcm n Anfangsstromausbeute erfolgt und zu fast quantitativer Materialausbeute

[1]) F. B. AHRENS, Zeitschr. Elektroch. 2, 577 (1895); vgl. auch: Derselbe, Ber. d Ges. 30, 533 (1897) u. 31, 2272 (1898) u. E. MERCK, D. R. P. 90308 (1896), 10466 sowie J. TAFEL, Zeitschr. phys. Ch. 34, 220 (1900).

Kapitel 14.

Spezielle Elektrochemie der Halogene.

A) Allgemeine Theorie der anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse der Halogenverbindungen.

Das Anodenpotential bei der Elektrolyse von Halogenverbindungen.

Neben dem Sauerstoff und Schwefel sind die Halogene Chlor, Brom und Jod die Anionen, deren Eigenpotentiale bekannt sind, deren elektrolytisches Verhalten wir also von einer genügend sicheren theoretischen Grundlage aus näher betrachten können. Den Halogenen sehr nahe steht das Fluor, dessen Eigenpotential aber nicht unmittelbar bestimmbar ist[1]; von ihm wird später die Rede sein.

Das Potential eines Halogens X ergab sich (S. 124) zu

1) $$-\varepsilon_h = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k c_{X_2}}{(c_{X'})^2} \quad .$$

Die für die einzelnen Halogene bei 25° und in mit freiem Halogen gesättigter Lösung ermittelten Zahlenwerte seien hier noch einmal angeführt:

$Cl_2/n\text{-}HCl$	$-1{,}367$ Volt;	$\frac{RT}{2F}\ln k = -1{,}390$ Volt.
$Br_2/n\text{-}KBr$	$-1{,}121$ Volt;	$= -1{,}098$ Volt.
$J_2/n\text{-}KJ$	$-0{,}56$ Volt;	$= -0{,}663$ [2]) Volt.

Im folgenden sei als „Halogenpotential" einer Halogenidlösung kurzweg stets das ihrer Sättigung mit dem freien Halogen entsprechende Potential bezeichnet. Sobald nun eine unangreifbare Elektrode, welche in eine die Ionen X' eines Halogens, sowie eine gewisse Menge des freien Halogens enthaltende Lösung taucht, über das Eigenpotential der Lösung hinaus anodisch polarisiert wird, erfolgt Stromdurchgang dadurch, daß der Vorgang

2) $$2\,X' + 2\oplus \rightarrow X_2$$

durch Verminderung von $c_{X'}$ und Vergrößerung von c_{X_2} die Verschiebung des elektrischen Gleichgewichts an der Elektrode wieder zu beseitigen strebt. Der Beginn der elektrolytischen Abscheidung eines Halogens wird also ebenso von $c_{X'}$ wie auch von c_{X_2} bestimmt.

Die Halogene sind nun in Wasser nicht unerheblich löslich, die Beträge von c_{X_2} also erheblich veränderlich und im Zustande der Sättigung beträchtlich, und zwar löst bei 25° 1 Liter Wasser

0,064	Mol Cl_2	= 4,538 g	Chlor,
0,3125	Mol Br_2	= 33,979 g	Brom,
0,001338	Mol J_2	= 0,341 g	Jod.

[1]) R. Abegg und Cl. Immerwahr schätzen es um etwa 0,45 Volt negativer als das Chlorpotential; Zeitschr. phys. Ch. 32, 142 (1900).

[2]) R. Luther und G. V. Sammet (Zeitschr. Elektroch. 11, 294 [1905]) berechnen hierfür -0,628 Volt. (Anm. bei der Revision.)

Löst man stark elektrolytisch dissoziierten Molekeln, wie es die Hal wasserstoffsäuren oder die Alkalihalogenide sind, in Wasser auf, so vermi sich dessen Lösungsvermögen für nicht elektrolytisch dissoziierte Stoffe, und nach dem Gesetz[1]): $y = \alpha e^{\frac{-k}{x}}$, wo y die Löslichkeit in der wässerigen Lö von der Konzentration x, α diejenige in reinem Wasser, e die Basis der n lichen Logarithmen und k eine Konstante ist. Der Wert $\frac{y}{\alpha}$ beträgt für $^1/_1$ male Alkalihalogenidlösungen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 0,8.[2])

Zu dieser die Löslichkeit der Halogene vermindernden physikalischen W samkeit der Halogenide kommt aber noch eine löslichkeitssteigernde chem Wirkung derselben. Die Halogenionen haben nämlich die Fähigkeit, freie H gene zu binden und damit in die Gleichgewichte

(2) $$X' + X_2 \rightleftarrows X_3' ; \quad X_3' + X_2 \rightleftarrows X_5' \quad \text{usf.}$$

zu treten. Die Neigung hierzu ist beim Chlor so gering, daß sie höchster sehr konzentrierten Cl'-Lösungen ein wenig hervortritt[3]), beim Brom und aber so stark, daß diese Halogene bei 25° z. B. von je 1 Liter ihrer $^1/_1$-norm Kaliumhalogenidlösungen in folgenden Mengen aufgenommen werden:

$$n\text{-}KBr \text{ löst } 1{,}354 \text{ Mol} = 108{,}25 \text{ g Brom}^{4)}$$

$$n\text{-}KJ \text{ löst } 0{,}055 \text{ Mol} = 14{,}025 \text{ g Jod}^{5)},$$

d. h. an Jod löst sich 41 mal soviel als in reinem Wasser, an Brom 3,2 mal so (und zwar, wie man sieht, mehr als nötig wäre, um alles KBr in KBr_3 zu wandeln; das in reinem Wasser so leicht lösliche Brom gibt also auch reic KBr_5). Vom Brom zum Chlor wird offenbar eine weitere Abnahme der lichkeitsverminderung eintreten: hier überwiegt stets die Löslichkeitsverminde durch die gelösten Halogenide; es löst sich mit steigender Konzentration Chloridlösung immer weniger.

Für das Potential der Halogene sind nun nur diejenigen Anteile von i bestimmend, welche im freien Zustande vorhanden sind, welche also mit X_3' sich im Gleichgewicht befinden.

Polarisiert man eine in eine Halogenidlösung von der Konzentration tauchende unangreifbare Elektrode anodisch auf ein Potential $-\varepsilon_1$, welches etwas positiver als das Halogenpotential ist, so kann Stromdurchgang und ele lytische Halogenabscheidung stattfinden, solange als die Konzentration des fr Halogens c_{X_2} an der Anode noch kleiner ist als der Gleichung

$$-\varepsilon_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k c_{X_2}}{(c_{X'})^2}$$

entspricht. Die Strommenge, welche bei gegebener Entfernung von ε_1 vom H genpotential in ein bestimmtes Volumen einer z. B. $^1/_1$-n-Halogenidlösung treten kann, bis c_{X_2} erreicht ist, ist eine um so größere, je mehr von anodisch frei gemachten Halogen vom Elektrolyten immer wieder gebunden sie ist also bei Brom und Jod viel größer als bei Chlor. Wird auf irgend Weise das frei gemachte Halogen im Elektrolyten immer wieder entfernt, so

---

[1]) J. SETSCHENOW, Zeitschr. phys. Ch. 4, 117 (1889).

[2]) P. STEINER, Wiedem. Ann. 52, 275 (1894); V. GORDON, Zeitschr. phys. Ch. 18, 1 (1 W. ROTH, ebenda 24, 114 (1897); L. BRAUN, ebenda 33, 721 (1900); W. H. MAC LAUC ebenda 44, 600 (1903); W. KNOPP, ebenda 48, 97 (1904).

[3]) BERTHELOT, Compt. rend. 91, 191. Vgl. auch A. JAKOWKIN, Zeitschr. phys. Ch. 20 (1894).

[4]) F. BOERICKE, Zeitschr. Elektroch. 11, 61 (1905).

[5]) A. NOYES und J. SEIDENSTICKER, Zeitschr. phys. Ch. 27, 357 (1898).

der Anode eine konstante Konzentration des freien Halogens herrscht, so bei gegebener Entfernung von ε_1 vom Halogenpotential die eine Elektrode ierende Stromstärke um so größer sein, der Strom in der Zeiteinheit um so r Halogen abscheiden müssen, je weniger davon der Elektrolyt in freier Ge- an der Elektrode bestehen läßt. Es wird also in dem gedachten Falle Br' J' durch Bildung von Br_3' bzw. J_3' auf die Abscheidung von Brom und Jod olarisierend wirken, während Cl' eine solche Wirkung nicht hat. Deshalb z. B. schon unter dem Brompotential eine beträchtliche Stromstärke durch in eine Bromidlösung tauchende Anode hindurchgehen, während die Elektro- einer Chloridlösung unterhalb des Chlorpotentials nur mit sehr kleiner Strom- möglich ist. Da ferner im Gleichgewicht $X' + X_2 \rightleftarrows X_3'$ nach dem Massen- ungsgesetz $\frac{c_{X_3'}}{c_{X'}} = K \cdot c_{X_2}$ ist, d. h. zur Erzeugung einer bestimmten Konzen- tion des freien Halogens c_{X_2} an der Anode ein um so höherer Wert von $c_{X_3'}$, eine um so reichlichere Halogenabscheidung erforderlich ist, je größer $c_{X'}$ ist, folgt, daß mit steigender Konzentration die depolarisierende Wirkung einer mid- oder Jodidlösung auf die Brom- oder Jodabscheidung zunehmen muß. hier gemachte Voraussetzung, daß das von der Anode in den Elektrolyten ngende Halogen hier immer wieder beseitigt wird, ist, wie wir noch sehen den, praktisch erfüllt bei der Elektrolyse neutraler Alkalihalogenidlösungen e Diaphragma, und die obigen theoretischen Forderungen haben hierbei schon fache Bestätigungen erfahren.

Ist unter solchen Umständen, z. B. bei der Elektrolyse einer neutralen Brom- mlösung, der Stromdurchgang schon beträchtlich, wenn das Anodenpotential h unter dem Halogenpotential liegt, so bringt eine Steigerung der anodischen ndichte ein Anwachsen des Anodenpotentials hervor, und dieses übersteigt ießlich das Halogenpotential, ohne daß dieser Punkt in der Stromspannungs- rve ein irgendwie ausgezeichneter wäre, da weder ein neuer Vorgang beginnt, ch ein bisheriger in stark gesteigertem Umfange einsetzt.

Wird dagegen das freie Halogen bei einem konstanten und etwas unter dem logenpotential gehaltenen Anodenpotential im Elektrolyten nicht fortwährend dem Maße beseitigt, wie es entsteht, so erlangt es schließlich unter immer iter verminderter Stromstärke die dem Anodenpotential entsprechende Kon- tration im ganzen Elektrolyten. Besteht nun keine Möglichkeit für das Halogen, s der Lösung zu verschwinden, so hört jetzt aller Stromdurchgang auf. Ein cher kann nur dann und so weit stattfinden, als irgend ein physikalischer oder emischer Vorgang die Konzentration des freien Halogens wieder vermindert, so in Gestalt eines Reststromes. Gibt man aber dem Anodenpotential einen stimmten Wert über dem Halogenpotential, so wird, solange die Verminderung r Halogenionen durch die Elektrolyse noch keine beträchtliche ist, der Strom- rchgang mit unveränderter Stärke erfolgen, da alles nach der Sättigung des ektrolyten noch weiter abgeschiedene Halogen diesen von selbst verlassen muß, i es, daß es wie das Chlor in die Atmosphäre entweicht, sei es, daß es wie s Jod aus der Lösung sich niederschlägt. Im Falle, daß der Strom dauernd e Menge des freien Halogens vermehrt, bezeichnet also das Halogenpotential, nlich wie das Metallpotential bei der elektrolytischen Metallabscheidung, das- nige Anodenpotential, welches überschritten werden muß, damit **dauernder** tromdurchgang erfolgen kann. Es bezeichnet aber hier, wegen der Veränder- chkeit von c_{X_2}, wie man sieht, nicht etwa ein Anodenpotential, bei welchem e Halogenabscheidung eben erst möglich würde.

Alle diese Überlegungen gründen sich auf die Voraussetzung, daß ein durch odische Polarisierung an einer Halogenelektrode gestörtes elektrisches Gleich- wicht durch Halogenabscheidung ungehindert sich wieder herzustellen sucht, ß also die Halogenabscheidung vollkommen umkehrbar erfolgt.

Diese Voraussetzung trifft nun aber, wie E. MÜLLER[1]) gezeigt hat, : nur für das Jod, für Chlor und Brom aber nur an platinierter Anode zu; a Platin dagegen treten der Chlor- und Bromabscheidung ganz ähnliche Hi in den Weg, wie wir sie oben für die elektrolytische Entwicklung von W und Sauerstoff an diesem Metalle kennen lernten. solchen Anoden in die Erscheinung tretenden Verz in der Abscheidung von Chlor und Brom äußern sich l maßen: Gibt man z. B. in $^1/_1$-*n*-*KBr*-Lösung eine Platinanode ein nur wenig über dem Brompotenti Lösung liegendes Potential[2]), so findet im ersten A sehr reichlicher Stromdurchgang statt, dieser aber und zwar auch bei lebhaftester Bewegung des Elektrol

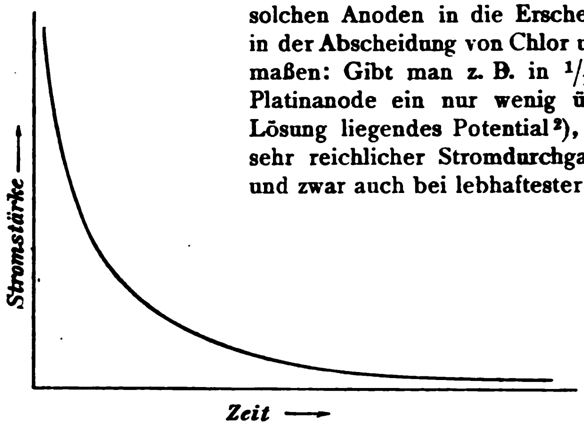


Fig. 79.

bei tunlichstem von Verarmung de der Anode — in k schon sehr stark nähert sich allmäh Kurve in Fig. 79 einem schließlich ten, sehr niedrig Die Schnelligkeit, cher dieser Endwer wird, ist um so größer, je weiter das anfängliche Anodenpotential ü Halogenpotential liegt; sie ist beim Brom, anscheinend auch beim Chlo zentrierter Halogenidlösung und in Gegenwart freier Halogenwasserstoffs mindert. Wird nun eine glatte Platinelektrode, welche in eine Chlo

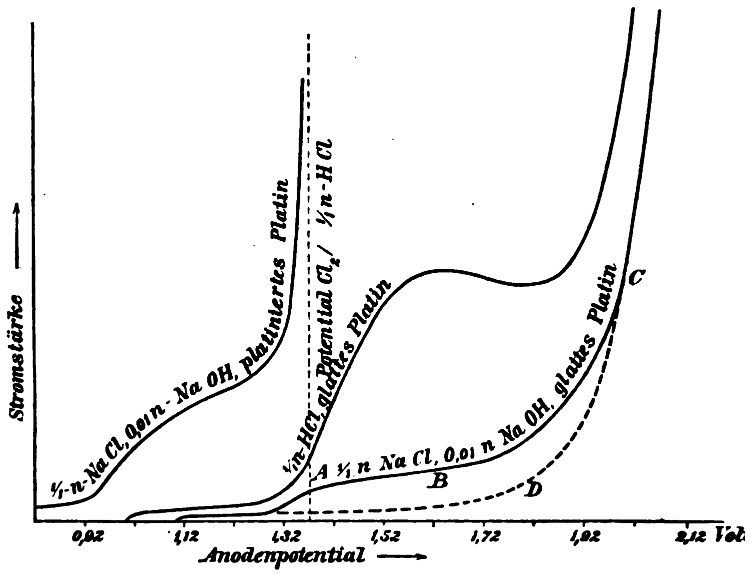


Fig. 80.

Bromidlösung taucht, allmählich immer stärker anodisch polarisiert, so l wenig unter dem Halogenpotential, der Theorie entsprechend, deutli Stärke mit der Polarisierung zunehmender Stromdurchgang statt. Bald ab

[1]) Zeitschr. Elektroch. 6, 577 (1900); 8, 426 (1902); 11, 71 (1905).
[2]) F. BOERICKE, Zeitschr. Elektroch. 10, 75 u. ff. (1905).

mer mehr die Neigung der Stromstärke, bei gegebenem Potential sich indern, bemerkbar: anstatt daß die Stromspannungskurve, wie z. B. bei scheidungen (vgl. Fig. 58), mit steigender Polarisierung immer steiler an- beginnt sie, ihren Anstieg zu verlangsamen und biegt in einen mehr oder wagerecht verlaufenden, je nach Umständen auch ein wenig abfallenden . Erst wenn das Spannungsgefälle zwischen Elektrode und Elektrolyt groß geworden ist, um auch trotz der während des Stromdurchganges der Halogen- dung entgegentretenden Hindernisse diese mit größerer Geschwindigkeit be- zu können, biegt die Stromspannungskurve wieder nach oben um und verläuft raschem Anstieg, gleichsam als sei jetzt erst eine erhebliche Entladung der enionen möglich geworden. Der Verlauf der Stromspannungskurven $^1/_1$-nor- Halogenidlösungen ist in den Fig. 80 und 81 dargestellt; Fig. 80 zeigt, die Chlorentladung am glatten Platin in Chlornatriumlösung eine schnellere gerung als in Salzsäure erfährt, daß diese aber in beiden Fällen so stark daß erst eine um etwa Volt das Chlorpotential schreitende anodische isierung einen lebhaf- Stromdurchgang her- rt. An platinierter Ano- dagegen verläuft die mspannungskurve ohne zontale Ausbiegung und Anodenpotential bleibt nahe unter dem Chlor- ntial. In Bromidlösung . 81) verlangen die ver- mden Einflüsse, welche der Anode eintreten, zu r dauernden Überwin- g nur eine „Überspan- g" von 0,2 bis 0,3 Volt,

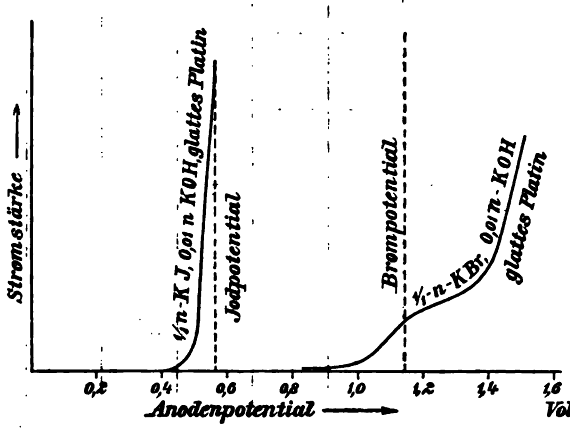


Fig. 81.

in Jodidlösungen tritt, wie man sieht, keine merkliche Hemmung der Jod- adung entgegen, hier verläuft die Stromspannungskurve auch an glatter Anode sehr erheblichem Maße noch unter dem Jodpotential, wie es für vollkommen kehrbare Jodentladung oben theoretisch gefordert wurde.

Die Tatsache, daß bei konstantem Anodenpotential die anfängliche Strom- ke mit der Zeit eine erhebliche Verminderung erleidet, hat zur Folge, daß Erzielung einer konstanten Stromstärke an glatten Platinanoden in Chlorid- Bromidlösungen ein allmählich ansteigendes Potential herrschen muß, welches der Zeit einen konstanten Endwert erreicht. Dieser Endwert liegt in Chlorid- ngen mindestens 0,6 Volt, in Bromidlösungen 0,2 bis 0,3 Volt über den nach betreffenden Halogenpotentialen zu erwartenden Werten; mit steigender Strom- hte vergrößert sich der Abstand. Am platinierten Platin dagegen findet ein licher Potentialanstieg nicht statt, hier bleibt bei der Chloridelektrolyse das odenpotential konstant, für Bromidlösungen sinkt es sogar ein wenig aus später 355) noch zu erörternden Gründen. Für Jodidlösungen hingegen findet auch glatter Platinanode kein wesentlicher Potentialanstieg statt, und zwischen glatten l platinierten Platinanoden herrscht kein größerer Potentialunterschied, als ihn an ersteren stärkere Verarmung des J' im Gefolge hat. In Fig. 82 stellen die rven für die Elektrolyse von $NaCl$- bzw. KJ-Lösungen den zeitlichen Verlauf bei konstanter Stromstärke gemessenen Klemmenspannung zwischen platinierter thode und glatter bzw. platinierter Anode dar; da das Kathodenpotential und V konstant sind, sind die Kurven denen parallel, welche den zeitlichen Verlauf

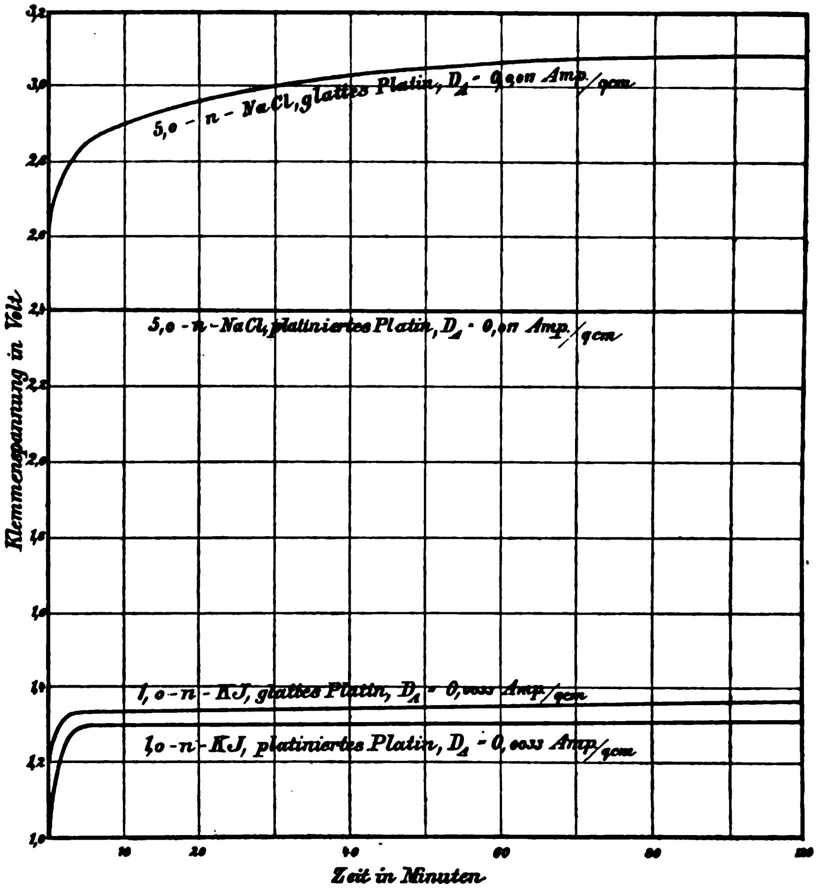

Klemmenspannung in Volt
3,0
2,0
1,0
5,0 - n - NaCl, glattes Platin, D_A - 0,... Amp./qcm
5,0 - n - NaCl, platiniertes Platin, D_A - 0,... Amp./qcm
1,0 - n - KJ, glattes Platin, D_A - 0,0033 Amp./qcm
1,0 - n - KJ, platiniertes Platin, D_A - 0,0033 Amp./qcm
40
60
80
Zeit in Minuten

Fig. 82.

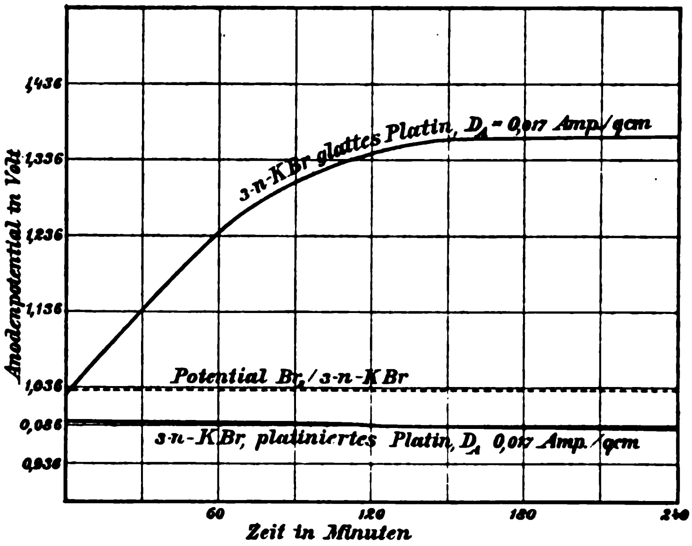

Anodenpotential in Volt
1,436
1,336
1,236
1,136
1,036
0,086
0,936
3-n-KBr glattes Platin, D_A = 0,017 Amp./qcm
Potential Br_2/3-n-KBr
3-n-KBr, platiniertes Platin, D_A 0,017 Amp./qcm
60
120
180
240
Zeit in Minuten

Fig. 83.

odenpotentials angeben würden. Die Kurven in Fig. 83 zeigen unmittelbar itlichen Verlauf des Anodenpotentials bei der Bromidelektrolyse.

n Vergleich dieser Figuren mit Fig. 61 zeigt auf das deutlichste die große ie der elektrolytischen Chlor- und Bromabscheidung mit der elektrolytischen stoffentwicklung. Ebensowenig wie man für diese bezweifelt, daß es sich verschiedenen Elektroden trotz der sehr wechselnden Potentialwerte doch um den gleichen Vorgang der Entladung von Wasserstoffionen handelt, so ıan auch für Chlorid- und Bromidelektrolyse an glatten und platinierten ı den gleichen Vorgang der Halogenentladung annehmen. Dies findet darin Bestätigung, daß der Verlauf der Chlorid- bzw. der der Bromidelektrolyse wesentlichen Unterschied aufweist, ob man ihn an der einen oder der n dieser beiden Elektrodenarten sich vollziehen läßt. Den Grund für die trome an glattem Platin selbst geschaffenen Verzögerungen in der Chlor- romabscheidung wird man analog den ähnlichen Erscheinungen bei der lytischen Wasserzersetzung (vgl. oben S. 187) wohl in dem Auftreten ad- ter Gashäute von Chlor und Brom auf glatten Platinanoden suchen. Daß ›rizontale Teil der Stromspannungskurven (Fig. 80) bei der Chloridelektro- tsächlich das Eintreten eines veränderten Elektrodenzustandes anzeigt, haben t und BRISLEE[1]) dadurch bewiesen, daß, nachdem man unter Steigerung ıannung etwa den Punkt C der Kurve überschritten hatte, eine Wieder- derung des Anodenpotentials nicht wieder zurück auf den Kurventeil ABC, n vielmehr auf die Kurve CD führt. Diese gibt die Stromstärken an, nach Erreichung des Endzustandes der Anode den über dem Chlorpotential len Anodenpotentialen entsprechen.

Iit der Annahme adsorbierter Schichten von Chlorgas oder von Bromdampf tten Platinanoden erscheint auch verständlich, weshalb an solchen bei der lektrolyse keine Steigerung des Potentials eintritt; der Dampfdruck des Jods enbar zu gering, um eine merkliche adsorbierte Gashülle auf der Anode auben[2]).

Die bei der Elektrolyse irgend welcher Halogenidlösungen herrschenden npotentiale liegen nach diesen Erfahrungen niemals um erhebliche Beträge den Werten, welche zur Abscheidung der freien Halogene der Theorie nach stens erforderlich sind, vielmehr oft sehr beträchtlich über diesen Werten. nn also kein Zweifel darüber bestehen, daß der primäre Vorgang bei der enidelektrolyse stets die Abscheidung der freien Halogene ist, eine Folgerung, wie wir noch sehen werden, keineswegs so selbstverständlich ist, als man hst glauben könnte.

2. Die chemische Wechselwirkung der Halogene mit Alkalien.

Bei der Elektrolyse von wässerigen Halogenidlösungen kommen außer den genionen als Anionen auch immer Hydroxylionen in Frage. Im Wasser sind orhanden und spielen für die Abscheidung der Halogene eine ähnliche Rolle lie Wasserstoffionen bei der Metallabscheidung. Ferner tritt OH', im Falle z. B. die Lösung eines Alkalihalogenids elektrolysiert wird, von der Kathode in den Elektrolyten, während von der Anode her ihm freies Halogen zu- ırt wird, oder man kann auch von vornherein freies Alkali dem Elektrolyten zen. Stets ist dann die Gelegenheit zur chemischen Wechselwirkung von n Halogen mit Hydroxylionen gegeben, und die dabei entstehenden Hypo-

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 45, 226 (1903).

[2]) Bei Chlorid- oder Bromidlösungen findet der Potentialanstieg an glattem Platin stets unter rer oder geringerer Sauerstoffentwicklung statt; vielleicht auch ist diese wesentlich für das ten der Gashäute.

halogenite MOX oder Halogenate MO_3X können als Produkte der Halog elektrolyse erscheinen.

Solange man nun auch in der Chemie die Einwirkung der Halogene Alkalien kennt und verwendet, so war man doch bis vor kurzem über den Me nismus dieser Einwirkung sehr wenig im klaren. Das dringende Bedürfnis eingehenderer Kenntnis dieses Gebietes ist gerade durch die Untersuchungen die Vorgänge bei der Halogenidelektrolyse geweckt worden. Für das Verstä derselben ist ein eingehenderer Einblick in die chemischen Vorgänge bei Einwirkung der Halogene auf Alkalien unerläßlich.

a) Die Entstehung der Hypohalogenite.

Wirkt ein freies Halogen auf Hydroxylionen ein, so besteht der dann abspielende chemische Vorgang darin, daß das freie Halogen Ionen in Lösung entsendet, während in ihr Hydroxylionen unter Verlust ihrer Ladu verschwinden. Ein solcher Vorgang ist analog dem der Einwirkung etwa Zink auf Kupfersalzlösungen. Nach Analogie könnte man erwarten, daß Vorgang im Sinne der Gleichung verliefe:

$$(3) \qquad X_2 + 2\,OH' \rightarrow 2\,X' + H_2O + O \quad .$$

Dies trifft aber nur beim Fluor zu, welches, in Wasser geleitet, also schon dessen geringer Hydroxylkonzentration, sehr lebhaft in Fluorion übergeht dabei stark ozonhaltigen Sauerstoff entwickelt. Darauf beruht es, daß man Potential des Fluors gegen wässerige Fluoridlösungen nicht feststellen kann, daß bisher keine Sauerstoffverbindungen des Fluors hergestellt werden kon

Bei Chlor, Brom und Jod aber verläuft die Einwirkung auf Hydroxylio etwas anders. Hierbei betätigt sich wieder die von W. Ostwald zuerst gesprochene, oben (S. 203) schon erwähnte Gesetzmäßigkeit vom nächstliege Zustande. Wenn ein chemischer Vorgang von selbst verläuft, was ja nur d eintritt, wenn das reagierende System dabei freie Energie verliert, so gesch dies nach dieser Gesetzmäßigkeit häufig in der Weise, daß der Verlust an frei Energie möglichst klein ist, das Reaktionsprodukt die an freier Energie de Ausgangssystem möglichst naheliegende Reaktionsstufe ist. Im vorliegenden Fa erfolgt dies derart, daß aus der Halogenmolekel nur ein Atom in den Ion zustand übergeht, das andere aber mit dem seiner Ladung verlustigen OH einer Molekel unterhalogeniger Säure zusammentritt:

$$(4) \qquad X_2 + OH' \rightarrow X' + XOH \quad .$$

Die unterhalogenigen Säuren sind nun starke Oxydationsmittel und als solc elektromotorisch wirksam. Steigert sich ihre Konzentration, so wird ihr Poten immer negativer und wird schließlich gleich demjenigen, mit welchem das Halog in den Ionenzustand übergeht, und welches mit dem Verschwinden des Halogen und dem Entstehen von Halogenionen immer weniger negativ wird. Im Z stand der Gleichheit der beiderseitigen Potentiale ist der Vorgang beendet: d Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Alkalien führt also zunächst zu de Gleichgewicht:

$$(5) \qquad X_2 + OH' \rightleftarrows X' + XOH \quad .$$

In diesem muß nach dem Massenwirkungsgesetz sein:

$$(\beta) \qquad \frac{c_{X_2} \cdot c_{OH'}}{c_{XOH} \cdot c_{X'}} = K \quad .$$

Der Wert von K ist bisher nur für das Chlor genau ermittelt[1]), und betr

[1]) A. Jakowkin, Zeitschr. phys. Ch. 29, 613 (1899); vgl. auch F. Foerster und E. Mülle Zeitschr. Elektroch. 8, 923 (1902).

wenn die Konzentrationen in Mol auf 1 Liter angegeben werden, für 25° = 1,5 · 10^{-11}; für Jod[1]) ist der Wert von K von der Größenanordnung 10^{-5}. Von dem Vorhandensein solchen Gleichgewichts kann man sich stets leicht ...eugen[2]). Bringt man z. B. zu Chlorwasser, welches 0,078 Mol Chlor in 1 Liter ...ommen hat, 0,078 Äquivalent Natronlauge, so geht nahezu das gesamte Chlor ...terchlorige Säure über, und die damit im Gleichgewicht verbleibende Menge ... Chlors liegt unterhalb der analytischen Nachweisbarkeit. Würden also ...rid und unterchlorige Säure in der bei dieser Umsetzung entstehenden Kon...ration, also zu je 0,078 Mol in 1 Liter, zusammentreffen, so müssen sie ...tisch reaktionslos erscheinen, wie es auch der Fall ist. Sind aber ihre Kon...trationen wesentlich höher, so geben beide miteinander freies Chlor und Natron...e. Letztere kann aber, wie wir noch sehen werden, nicht bestehen bleiben ... muß zur Chloratbildung Anlaß geben, und tatsächlich geschieht dies auch.

Das Gleichgewicht (5) ist bedingt durch das Gegeneinanderwirken der freien ...ogene und der unterhalogenigen Säuren. Die Potentiale der ersteren zeigen, ... wir sahen, erhebliche Unterschiede untereinander. Von den Potentialen sind ...enigen der unterchlorigen Säure schon eingehender erforscht[3]), die der unter...migen und unterjodigen Säure aber noch nicht ermittelt; doch weiß man aus ...nigfachen Erfahrungen der organischen Chemie, daß das Oxydationsvermögen ... unterchlorig- und der unterbromigsauren Verbindungen etwa das gleiche ist. ...aus folgt, daß eine gegebene Konzentration unterbromiger Säure einer viel ...eren Bromkonzentration das Gleichgewicht halten kann, als die gegenüber ... äquivalenten Menge unterchloriger Säure beständige Chlormenge beträgt. ...t man also, analog dem oben erörterten Versuche, wieder 0,078 Mol Br_2 und ...78 Äquivalente $NaOH$ aufeinander wirken, so verschwindet jetzt keineswegs ... Brom, sondern nur ein Teil, und je 0,078 Mol $NaBr$ und $HOBr$ bleiben ...t wirkungslos nebeneinander, sondern geben freies Brom, und solches ent...t bzw. hinterbleibt auch noch bei viel kleineren Konzentrationen der rea...enden Stoffe[4]).

Je höher das Potential eines Halogens ist, auf eine um so geringere Hydroxyl...entration vermag es offenbar noch zu wirken. Tatsächlich tritt das Chlor noch ... den Hydroxylionen des Wassers oder auch denen in schwach saurer Lösung ... noch merklichem Grade in Wechselwirkung unter Bildung von unterchloriger ...ure:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HOCl \quad .$$

...n kann dieses Gleichgewicht dadurch studieren[5]), daß man Chlorwasser mit ...trachlorkohlenstoff ausschüttelt, welcher Chlor sehr leicht, unterchlorige Säure ...er nicht löst. Da man das Konzentrationsverhältnis ermitteln kann, in welchem ...es Chlor sich zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff verteilt, so ergibt sich ... der vom letzteren dem Chlorwasser entzogenen Chlormenge diejenige, welche ... diesem als freies Chlor vorhanden bleibt, und der Gesamtoxydationswert des ...t CCl_4 behandelten Chlorwassers gibt die Summe der im Gleichgewicht vor...ndenen Mengen Cl_2 und $HOCl$. Man findet so auch, daß die in irgend einer ...äßerigen Lösung eintretende „Hydrolyse" des in ihr gelösten freien Chlors ge...äß Formel β stets um so geringer ist, je höher die im Wasser ursprünglich ...rhandene $H^{\cdot}$- und Cl'-Konzentration ist. Aus dem Werte von K_1 bei 25° folgt, ...aß z. B. für neutrale $^1/_1$-n-$NaCl$-Lösung, in welcher $c_{Cl'} = 0,78$ sei, von den

[1]) R. Luther und G. V. Sammet, Zeitschr. Elektroch. 11, 293 (1905).

[2]) Vgl. F. Foerster und F. Jorre, Journ. f. prakt. Ch. 59, 87 u. ff. (1899).

[3]) E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 8, 425 (1902); R. Luther, ebenda, 601 (1902); ... Nernst und J. Sand, Zeitschr. phys. Ch. 48, 601 (1904); E. Abel, Theorie der Hypochlorite, ...ipzig und Wien bei F. Deuticke (1904).

[4]) H. Kretzschmar, Zeitschr. Elektroch. 10, 798 (1904).

[5]) A. Jakowkin, a. a. O.

von ihr aufgenommenen 0,06 Mol Chlor 0,0055 Mol, d. h. etwa 9 %, in übergegangen sind, während in $^1/_1$-n-HCl, welche 0,06 Mol Chlor $c_{HOCl} = 0{,}38 \cdot 10^{-4}$ ist, also nur etwa 0,06 % des vorhandenen Chlors h Bei 0° sind in reinem Wasser von 0,054 Mol aufgenommenem Chlor 32,3 % hydrolysiert, und dieser Anteil steigt noch sehr erheblich mit wach Temperatur, da mit dieser ja auch die OH'-Konzentration des Wasse nimmt, und weil im Gleichgewicht (6) die Hydrolyse der endotherme Proz Auch in einer reinen wässerigen Lösung von Brom dürfte nach manche zeichen eine sehr geringe Hydrolyse anzunehmen sein, welche wohl auch Jod nicht ganz ausbleiben wird. Sobald aber eine merkliche Bromid- Jodidkonzentration vorliegt, dürfte die Hydrolyse auf verschwindend klein träge herabgehen.

Die unterhalogenigen Säuren sind nun nicht nur Oxydationsmittel, so wie ihr Name sagt, auch Säuren und gehen als solche unter der Einwirkun Hydroxylionen, also von Alkalien, in ihre Salze, die Hypohalogenite, Die Stärke dieser Säuren ist aber nur eine sehr geringe, wie aus dem niedrigen elektrischen Leitvermögen der unterchlorigen Säure[1]) folgt, sowie d daß sie sogar durch Bikarbonate teilweise in Freiheit gesetzt werden. Die Ne sation durch äquivalentes Alkali ist bei ihnen daher keine ganz vollst sondern führt zum hydrolytischen Gleichgewicht:

$$XOH + OH' \rightleftarrows XO' + H_2O \quad . \tag{7}$$

Für dieses gilt:

$$\frac{c_{XOH} \cdot c_{OH'}}{c_{XO'}} = K_2 \quad . \tag{γ}$$

Sei K_3 die Dissoziationskonstante der Säure XOH, so ist für die elektrol Dissoziation $XOH \rightleftarrows XO' + H^{\cdot}$:

$$\frac{c_{XO'} \cdot c_{H^{\cdot}}}{c_{XOH}} = K_3 \quad .$$

Bezeichnet K_4 das konstante Produkt $c_{H^{\cdot}} \times c_{OH'}$ für das Wasser, so ergib daß $K_2 = \frac{K_4}{K_3}$ ist. Für $HOCl$ ist K_3 wahrscheinlich[2]) von der Größenordnung

Da nun im Gleichgewicht (5) stets OH' neben XOH verbleiben, wir auch Gleichgewicht (7) stets neben Gleichgewicht (5) einstellen, und die wirkung eines Halogens auf Alkali führt insgesamt zu den beiden gleic eintretenden Gleichgewichten:

$$\left\{ \begin{array}{l} X_2 + OH' \rightleftarrows X' + XOH \\ XOH + OH' \rightleftarrows XO' + H_2O \end{array} \right\} \quad . \tag{8}$$

Sie sind dadurch miteinander verknüpft, daß, wenn das Gleichgewicht e ist, die Werte von $c_{OH'}$ wie von c_{XOH} in Formel (β) und (γ) gleich sind.

Wirkt 1 Mol eines Halogens auf 1 Äquivalent Alkali, so wird also scho kleine Menge Hypohalogenit entstehen, und immer mehr davon entsteht, die Alkalimenge gesteigert wird. Wenn schließlich auf 1 Mol Halogen 2 valente Alkali kommen, könnte der Übergang des ersteren in Hypohalogen dann ein praktisch vollständiger sein, wenn die Neigung des Hypohalogeni Hydrolyse, also dazu, in (7) den Vorgang von rechts nach links zu ergebe schwindend klein wäre. Denn dann wäre auch XOH und damit auch X_2 pr verbraucht. In jedem anderen Falle liefern 2 Äquivalente Alkali mit

[1]) A. Jakowkin a. a. O. 631.

[2]) F. Foerster und E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 8, 923 (1902), s. a. J. Sand, Z phys. Ch. 48, 610 (1904).

...en nicht allein Hypohalogenit, sondern auch unterhalogenige Säure, und ...n gewisse Anteile des Halogens unverändert.

Der erstere Fall tritt ein bei der Einwirkung von 1 Mol Chlor auf 2 Äqui... Alkali, da tatsächlich die Hydrolyse einer mäßig verdünnten Hypochlorit... sich in engen Grenzen hält. Hier also darf man die früher allgemein ...chte Gleichung

$$Cl_2 + 2\,NaOH \rightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

Wiedergabe des Gesamtvorganges benutzen. Trotzdem wird sie, da sie über Vorgänge bei beliebigen Mengenverhältnissen von Chlor und Alkali keine ...nft gibt, zweckmäßig durch die Gleichungen (8) ersetzt.

Unbedingt muß dies aber geschehen für die Betrachtung der analogen Ein...ng von Brom und Jod auf 2 Äquivalente Alkali. Es ist ja eine durch viele ...iele erhärtete Regel, daß in den Gruppen zusammengehöriger, säurebildender ...ente deren niedrigere Sauerstoffverbindungen um so schwächere Säuren sind, ...ber das Atomgewicht der Elemente ist. Ist schon die unterchlorige Säure ... schwach, so ist die unterbromige Säure noch viel schwächer, und bei der ...jodigen Säure bestehen Zweifel, ob sie nicht unter Umständen auch als ... wirken könnte. Bei den Salzen dieser Säuren ist also die Hydrolyse nicht ... zu vernachlässigen.

In einer Hypobromitlösung, welche durch freies Alkali 0,001-normal ist, ...cht sich das Vorhandensein freier unterbromiger Säure sehr deutlich bemerk...[1]), und diese muß also auch — und zwar gegenüber von ein wenig freiem ...m — vorhanden sein, wenn gerade 1 Mol Brom und 2 Äquivalente Alkali ...einander wirken. Bringt man aber die gleiche Alkalimenge mit 1 Mol Jod ...mmen, so verharren so erhebliche Mengen desselben in freiem Zustande, daß ... Lösung intensiv braun gefärbt erscheint, da beträchtliche Mengen unterjodiger ...re neben freiem Alkali bestehen bleiben[2]). Soll also 1 Mol Brom oder Jod ...ständig in Wechselwirkung mit Alkali treten, so bedarf es eines, zumal im ...eren Falle, nicht unerheblichen Überschusses an Alkali über 2 Äquivalente ...selben.

Wie aber immer die Verhältnisse bei der Einwirkung von Halogenen auf ...alien im einzelnen sich gestalten mögen, niemals entsteht dabei unmittelbar ...as anderes als unterhalogenige Säure bzw. Hypohalogenit. Die früher ver...itete Auffassung, daß unter Umständen dieser Vorgang auch unmittelbar zu ...logenaten führen könne, ist mit den bisher erkannten Tatsachen unvereinbar.

b) Entstehung der Halogenate.

Die Halogenate entstehen stets und ausschließlich aus zuvor gebildeten Hypo...logeniten. Der Weg hierzu ist im wesentlichen der, daß unterhalogenige Säuren ...f ihre eigenen Salze einwirken und sie dabei in Halogenate überführen[3]):

$$2\,XOH + XO' \rightarrow XO_3' + 2\,X' + 2\,H^{\cdot} \quad . \tag{..0}$$

...e hierbei entstehende Halogenwasserstoffsäure setzt alsbald wieder unterhalogenige ...re in Freiheit:

$$2\,X' + 2\,H^{\cdot} + 2\,XO' \rightarrow 2\,XOH + 2\,X' \quad , \tag{..1}$$

... daß deren Konzentration (abgesehen von einer gewissen Erhöhung ihrer elektro...tischen Dissoziation während des Verschwindens ihres Salzes [vgl. S. 56]) während ...s ganzen Vorganges dieselbe bleibt.

[1]) H. Kretzschmar a. a. O. S. 794.

[2]) F. Foerster und K. Gyr, Zeitschr. Elektroch. 9, 1 (1903).

[3]) F. Foerster und F. Jorre, Journ. f. prakt. Ch. 59, 53 (1899); J. Thomsen, ebenda ...344; F. Foerster, ebenda 63, 141 (1901); H. Kretzschmar, Zeitschr. Elektroch. 10, 789 ...04); F. Foerster und K. Gyr, Zeitschr. Elektroch. 9, 6 (1903).

Die viel gebrauchte Gleichung $3X_2 + 6MOH \rightarrow MO_3X + 5MX + 3H$ gibt keinen Einzelvorgang wieder, sondern zeigt nur die stöchiometrischen Ve hältnisse, in denen das Halogenat zu dem ursprünglich erforderlichen frei Halogen und zu dem aus diesem auf dem Wege zum Halogenat sich bildend Halogenid steht.

Daß Gleichung (10) und (11) dem wahren Sachverhalt entsprechen, le der Umstand, daß z. B. eine schwach alkalische Hypochloritlösung bzw. ei Lösung von unterchloriger Säure jede für sich recht beständig sind, eine Misch beider aber alsbald Chlorat gibt. Ähnliches ist für Hypobromit festgestellt.

Die Geschwindigkeit des Vorganges (10) ist gegeben durch die Formel:

$$(\delta) \qquad -\frac{dx}{dt} = k(c_{XOH})^2 \cdot c_{XO'} \quad .$$

Da Vorgang (11) unmeßbar schnell verläuft, so muß, da dadurch c_{XOH} etwa de selben Wert behält, in der gleichen Mischung die Geschwindigkeit von (10) pro portional der ersten Potenz der Hypohalogenitkonzentration sein, und für ve schiedene Mischungen außerdem proportional dem Quadrat der Konzentration d unterhalogenigen Säure. Dies ist für die Chlorat- wie für die Bromatbild nachgewiesen worden. Für erstere wurde $k_{25^0} = 0{,}0023$, für die Bromatbild $= 0{,}25$, also etwa hundertmal so groß als für die Chloratbildung, gefunden.

Die gleichen Untersuchungen lassen sich für die Jodatbildung nicht durch führen, da unterjodige Säure nur in äußerster Verdünnung darstellbar ist und be teilweiser Neutralisation momentan Jodat und freies Jod liefert. Hypojodite, di welche, nach dem Verhalten von Jod zu Alkali, eine gegebene Jodmenge nur bei Alkaliüberschuß glatt übergeht, verwandeln sich ziemlich schnell in Jodate, aber um so weniger rasch, je mehr freies Alkali zugegen ist. Da aber unterjodige Säure auch in dessen Gegenwart bestehen kann, aber um so weniger, je größer de Alkaliüberschuß ist, so darf man auch für die Jodatbildung als das Wahrschein lichste annehmen, daß sie nach Gleichung (10) verläuft. In alkalischer Lösun ist die Konzentration der unterjodigen Säure gewiß eine äußerst kleine; da es aber sehr wahrscheinlich ist, daß k in ähnlichem Maße wie vom Chlor zum Brom auch vom Brom zum Jod weiter wächst, so kann die erhebliche Geschwindigkeit der Jodatbildung und die große Unbeständigkeit der Hypojodite nicht überraschen.

Wir sahen oben, daß, wenn auf 1 Mol Halogen zwischen 1 und 2 Äqui valente Alkali einwirken, stets in erheblichem Maße unterhalogenige Säure und Hypohalogenit nebeneinander auftreten und dabei mit gewissen Mengen des freien Halogens im Gleichgewicht stehen müssen. Die Gleichgewichte (8) sind also, wie sich nun ergibt, keine beständigen Systeme, sondern Gleichgewicht (7) muß aus ihnen verschwinden, indem Hypohalogenit in Halogenat übergeht, und zwar um so schneller je größer in ihnen c_{XOH} ist, und einen je höheren Wert die Geschwindigkeitskonstante k für das betreffende Halogen hat.

In ganz entsprechender Weise müssen sich die Dinge gestalten, wenn man zu 2 Äquivalenten Alkali mehr als 1 Mol freien Halogens allmählich hinzutreten läßt. Wir wollen dabei die Betrachtung auf Chlor und Brom beschränken, bei denen, wie ohne weiteres verständlich, das Hypohalogenit noch recht beständig ist, solange noch freies Alkali zugegen ist, während beim Jod, wie wir sahen, dies nicht mehr der Fall ist. Solange von jenen beiden Halogenen der Zusatz noch unter 1 Mol beträgt, entsteht nur Hypohalogenit[1]. Ist die Menge des zugetretenen Halogens gerade 1 Mol, so enthält die Lösung schon sehr kleine Mengen unterhalogeniger Säure neben Spuren von im Gleichgewicht (5) frei gebliebenem

[1]) An der Stelle, wo freies Halogen in das Alkali tritt, ist ersteres sehr leicht im Überschuß; man hat daher stets für rasche Erneuerung des Alkalis an der Eintrittsstelle des Halogens zu sorgen, um obige Forderung erfüllt zu sehen.

gen. Das System ist nunmehr beim Chlor ein nur sehr langsam, beim Brom ein schon schnell sich veränderndes. Die Geschwindigkeit aber, mit der Veränderungen sich vollziehen, wird stark erhöht, wenn der Halogenzusatz nig weiter gesteigert wird. Denn mit der gegenüber dem Hypohalogenit vor-enen, wenn auch geringen OH'-Konzentration kann das freie Halogen nicht ieren, es muß unter Verbrauch eines Teils dieser OH' unterhalogenige Säure en, und damit sind die Bedingungen für eine schnelle Halogenatbildung unter Umständen gegeben.

So ergibt sich die schon von GAY-LUSSAC[1]) gefundene und in ihrer großen eutung für das Verständnis der Chloratbildung voll gewürdigte Tatsache, daß zur Entstehung chlorsaurer Salze bei der Einwirkung von Chlor auf Alkali es Überschusses über $Cl_2 + 2\,MOH$ an ersterem bedarf, während ohne diesen Hypochlorit entsteht. Daß gegen einen kleinen Bromüberschuß Hypobromit besonders empfindlich ist, ergibt sich ohne weiteres aus dem oben Gesagten.

Endlich treten die Gleichgewichte (8) wieder ein, wenn man unterhalogenige re und neutrales Halogenid aufeinander wirken läßt. Da das bei der Gleich-ichtseinstellung $XOH + X' \rightarrow OH' + X_2$ entstehende Alkali alsbald Hypo-genit bilden muß, und dieses unter dem Einfluß des Überschusses an XOH genat gibt, so folgt, daß die unterhalogenigen Säuren, zumal diejenigen des ns und Broms, bei der Einwirkung auf ihre Halogenide äquivalente Mengen en Halogens und Halogenats liefern müssen. Damit wird der längst bekannte, er so rätselhafte, der Gleichung

$$6\,XOH + X' \rightarrow XO_3' + 6\,X' + 3\,H_2O \qquad)$$

prechende Vorgang[2]) verständlich, und man übersieht, daß er beim Brom eller und bei noch viel geringeren Konzentrationen von XOH bzw. X' sich ziehen muß als beim Chlor. Andererseits lehrt das Eintreten dieses Vorganges Sinne obigen Gedankenganges auch umgekehrt das vorübergehende Auftreten en Alkalis bei der Einwirkung unterhalogeniger Säure auf Halogenid.

Da in stärker alkalischer Lösung die Hydrolyse des Hypochlorits und Hypo-mits jedenfalls nur sehr geringfügig ist, so sollten diese Salze bei größerem aliüberschuß vollkommen beständig sein. Das trifft nun aber nicht ganz streng: es findet auch jetzt, wenn auch mit großer Langsamkeit im Vergleich zu rgang (10), Halogenatbildung statt und zwar mit zunehmender Alkalität etwas neller. Es muß also dieser Übergang noch auf einem zweiten Wege möglich n. Näheres über denselben ist noch nicht bekannt; man darf vielleicht vor-fig einen Verlauf des Vorganges nach

$$3)\qquad 3\,XOM \rightarrow XO_3M + 2\,XM$$

nehmen. Seine Geschwindigkeit ist eine so geringe, daß er nur bei höherer mperatur für die Chlorat- oder Bromatbildung eine, und zwar auch dann nur tergeordnete, Bedeutung haben kann. Da er aber stets unter gleichzeitiger, ringer Sauerstoffentwicklung sich abspielt:

$$4)\qquad 2\,XOM \rightarrow 2\,XM + O_2\ ,$$

empfiehlt schon GAY-LUSSAC die Anwendung heißer Alkalilauge bei der Chlorat-rstellung zu vermeiden, also das gerade Gegenteil von dem auch jetzt noch n manchen Lehrbüchern kolportierten Verfahren.

Nach dem Gesagten ist für das chemische Verhalten einer Hypohalogenit-ung ihr Gehalt an Alkali oder Säure ausschlaggebend. Deren unmittelbare

---

[1]) Lieb. Ann. 43, 153.

[2]) Journ. f. prakt. Ch. 59, 85—86; v. TIESENHOLT, Journ. f. prakt. Ch. 65, 512 (1901); FOERSTER und E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 8, 125 (1902); H. KRETZSCHMAR, ebenda 800 (1904).

analytische Bestimmung ist aber wegen der geringen Stärke der unterhalog Säure und deren zerstörendem Einfluß auf Indikatoren unmöglich. Die Alk oder Acidität einer Hypohalogenitlösung aber kann man leicht und gen mitteln[1]), wenn man den Hypohalogenitsauerstoff durch Eintragen der zu titr den Probe in vorher neutralisierte, etwa dreiprozentige Wasserstoffsuper lösung zerstört:

$$XOM + H_2O_2 \rightarrow XM + H_2O + O_2 \quad . \tag{15}$$

Dabei bleibt freies Alkali unverändert übrig, unterhalogenige Säure aber geht die leicht zu titrierende Halogenwasserstoffsäure über:

$$XOH + H_2O_2 \rightarrow XH + H_2O + O_2 \quad . \tag{15a}$$

3. Allgemeine Theorie der Elektrolyse von Halogenidlösungen.

a) Mitwirkung der Hydroxylionen.

Bei der Elektrolyse von Halogenidlösungen besteht, wie wir sahen, nach Anodenpotential der primäre Anodenvorgang in der Abscheidung freien Halo Nur das Fluor kann aus wässeriger Lösung nicht elektrolytisch abgeschi werden, da es, anodisch in Freiheit gesetzt, sofort unter Sauerstoff- und O entwicklung das Wasser zersetzen müßte. Während andererseits Jod und B in neutraler oder saurer Halogenidlösung nicht merklich mit den Hydroxylen Wassers reagieren, muß das an der Anode abgeschiedene Chlor in wässe Lösung alsbald und in nicht zu vernachlässigendem Umfange in die Glei gewichte treten:

$$\left\{ \begin{array}{l} Cl_2 + OH' \rightleftarrows HOCl + Cl' \\ HOCl + OH' \rightleftarrows ClO' + H_2O \end{array} \right\} \tag{8a}$$

Ob die in diesen auftretenden Mengen von $HOCl$ und ClO' etwa neben de Chlor durch primäre Anodenvorgänge wie:

$$Cl' + OH' + 2\oplus \rightarrow HOCl \tag{16}$$

$$Cl' + 2OH' + 2\oplus \rightarrow ClO' + H_2O \tag{17}$$

entstehen, oder schneller als hierdurch rein chemisch durch die Wirkung Chlors auf das Wasser sich bilden, ist schwer zu entscheiden. Von Wichtig ist aber vor allem, daß die Gleichgewichte (8a) an einer Chlor entwickeln Anode stets in dem durch die hier herrschende Cl'- und OH'-Konzentration b dingten Umfange sich einstellen.

Die primären Anodenvorgänge können nun entweder dauernd unbeeinfl oder beeinflußt durch die Kathodenvorgänge sich abspielen. Ein solcher Einfl ist dadurch möglich, daß an der Kathode bei der Elektrolyse von Alkali- od Erdalkalihalogeniden Hydroxyde entstehen. Tritt er ein, so bildet sich durch d Wechselwirkung von kathodischem Hydroxyd und anodischem Halogen Hypohalog nit bzw. Halogenat; bleibt jener Einfluß aber aus, so liefert der Strom an d Anode wesentlich freies Halogen. Letzteres erfolgt also, wenn an der Kathod das dem Halogenion in der Lösung gegenüberstehende Kation in den Elementar zustand übergeführt wird, also z. B. bei der Elektrolyse der Halogenwasserstoff säuren oder von Schwermetallhalogeniden, z. B. Nickelchlorid, Zinkbromid, od endlich auch bei der Elektrolyse der Alkali- oder Erdalkalihalogenide, wenn fü vollständige Fernhaltung des kathodischen Hydroxyds aus der Anodennähe Sorg getragen wird.

---

[1]) F. Foerster und F. Jorre, Zeitschr. anorg. Ch. 23, 181 (1899).

Diese Verhältnisse gestalten sich sehr einfach; gewisse Besonderheiten ergeben sich bei ihnen nur dadurch, daß auch hier bei verdünnteren Chlorid- oder ...re-Lösungen die mit dem freien Halogen unter dem Einfluß des Wassers ...eichgewicht stehenden unterchlorigsauren Verbindungen etwas Chloratsauer... als Nebenprodukt bilden können. Hiervon wird bei der näheren Erörterung ...hloridelektrolyse die Rede sein.

) Allgemeiner Verlauf der Entstehung von Hypohalogenit und Halogenat bei der Elektrolyse von Halogeniden.

Wird eine neutrale Alkalihalogenidlösung in solcher Weise elektrolysiert, daß ...n der Kathode sich entwickelnde Wasserstoff keinerlei Hindernis findet, das ...ch mit ihm entstehende Alkali im Elektrolyten zu verteilen, wenn also z. B. ...de und Anode unmittelbar einander gegenüber in den Elektrolyten tauchen, ...fert die Kathode genau 2 Äquivalentgewichte Alkali zur Wechselwirkung ... Molekel anodisch frei gewordenen Halogens. Dadurch entsteht im Elektro... Hypohalogenit bzw. unterhalogenige Säure und zwar treten diese unter... ...der in die Gleichgewichte (8) ein. Da aber die zur Reaktion erforderlichen ...e räumlich getrennt auftreten, müssen auch an verschiedenen Stellen des ...trolyten verschiedene Gleichgewichte sich ausbilden. Dicht an der Anode ... noch freies Halogen und in der Anodennähe auch noch in erheblichem ...e freie unterhalogenige Säure neben Hypohalogenit vorhanden sein, nahe an ... Kathode aber freies Alkali neben Hypohalogenit.

Damit ist aber in der Anodennähe die Möglichkeit der rein chemischen, ... wie man es gewöhnlich bei der Elektrolyse bezeichnet, der sekundären ...logenatbildung gegeben.

Wo diese so leicht und rasch wie bei den Jodverbindungen eintritt, wird ...e auch bei der Elektrolyse alsbald vonstatten gehen, und nur geringe Mengen ... unterjodigsauren Verbindungen bleiben im Gleichgewichte mit freiem Jod und ...alf im Elektrolyten und zeigen den Weg an, auf welchem das alsbald reich... ...h entstehende Jodat sich bildet.

Bei der beschränkten Geschwindigkeit aber, mit welcher die Bromat- und ...mal die Chloratbildung vor sich geht, müssen bei der Bromid- und Chlorid...ktrolyse wachsende Mengen Hypohalogenit im Elektrolyten bleiben. Tritt im ...ginn der Elektrolyse beim Chlorid unmittelbar an der Anode das frei gewordene ...logen in geringem Umfange mit $HClO$ und ClO' in das Gleichgewicht, so ...ten im Verlauf der Elektrolyse hier diese Körper immer reichlicher auf, und ...ch beim Bromid erscheinen $HBrO$ und BrO' allmählich an der Anode, wenn ... Hypohalogenit im Elektrolyten sich anreichert. Es kann also nicht ausbleiben, ... während der Elektrolyse stets die Anionen XO' bis an die Anode vordringen. ... sie aber OH' mit sich im Gleichgewicht führen, so muß, je mehr sie an ...e Anode gelangen, um so mehr von der durch eine bestimmte Strommenge ...gemachten Halogenmenge zur Bildung von unterhalogeniger Säure alsbald ver...aucht werden.

Da nun das Anodenpotential durch die unmittelbar an der Anode herrschende ...zentration des freien Halogens mit bestimmt wird, so muß es bei konstanter ...omstärke eine kleine Verringerung erfahren in dem Maße wie die Hypohalogenit...zentration im Elektrolyten zunimmt. Die Erfüllung dieser Forderung der ...eorie kann, nach dem oben Gesagten, nur an platinierter Anode erwartet ...erden. Tatsächlich ist eine geringe depolarisierende Wirkung der Hypobromit...bildung auf das Potential einer platinierten Anode auch festgestellt, wie es z. B. ...e ganz schwache Senkung der in Fig. 83 auf eine platinierte Anode bezüglichen Kurve zeigt, während bei der Chloridelektrolyse diese Wirkung so gering ist, daß ...e bisher nicht festzustellen war. Die geringere Hydrolyse des Hypochlorits läßt

ja auch eine schwächer depolarisierende Wirkung als diejenige des Hypobr
erwarten.

Reichert sich Hypochlorit oder Hypobromit im Elektrolyten immer an, so müßte, weil durch das freie Halogen und die unterhalogenige Säure der Anode her dauernd Anlaß zur Halogenatbildung gegeben ist, schließlich d Geschwindigkeit so weit wachsen, daß das Hypohalogenit in dem Maße, wi entsteht, sekundär in Halogenat übergeht. Es entsteht nun die Frage, ob in lichkeit stets dieser Punkt erreicht wird, oder ob etwa durch die Elektrolyse neue Möglichkeiten für den Übergang der Hypohalogenite in Halogenate schaffen werden. Man muß hierzu das Verhalten der Hypohalogenite bei Elektrolyse erforschen.

c) Elektrolyse der Hypobromite und Hypochlorite sowie der unt chlorigen Säure.

Eine Hypojoditlösung ist viel zu unbeständig, um eine Untersuchung Verhaltens bei der Elektrolyse zu erlauben. Die große Geschwindigkeit, welcher sie von selbst Jodat bildet, macht es unwahrscheinlich, daß eine we liche unmittelbare Mitwirkung der Elektrolyse bei diesem Vorgange stattfind

Eine (fast bromidfreie, durch freies Alkali $^1/_1$-normale, nach ihrem O-G 0,37-normale) Hypobromitlösung[1]) gibt, in einer als Diaphragma diene die Anode enthaltenden Tonzelle elektrolysiert, Sauerstoff, von dem aber ein heblicher Teil (etwa $^1/_2$ bzw. $^2/_3$) an platinierter bzw. glatter Anode zur Oxyda des Hypobromits zu Bromat verbraucht wird. Die dabei verschwindenden Me von Hypobromit und von anodischem Sauerstoffgas sowie die entstehenden Bro mengen stehen in dem durch die Gleichung

$$BrO' + 2\,O \rightarrow BrO_3' \tag{18}$$

verlangten Mengenverhältnis. Es wird also BrO', sofern dieses Ion, wie hier der alkalischen Lösung, an eine Sauerstoff entwickelnde Anode gelangt, du primäre elektrolytische Oxydation in BrO_3' verwandelt.

Wenn bei der Elektrolyse einer neutralen Bromidlösung wegen der erhe lichen Geschwindigkeit der sekundären Bromatbildung eine beliebige Steigeru des Hypobromitgehaltes der Lösung nicht erreicht werden kann, so kann m dazu also auch durch einen Alkalizusatz zum Elektrolyten nicht gelangen, dann die primäre Oxydation das Hypobromit beseitigen muß.

Eine alkalische Hypochloritlösung[2]) zeigt ein sehr merkwürdiges Ve halten an der Anode, zu dessen Feststellung die Anodenlösung durch ein Di phragma von der Kathode zu trennen ist. Es entwickelt sich bei Benutzu einer glatten Platinanode Sauerstoff, wenngleich nicht in der der Strommen entsprechenden Menge, es verschwindet Hypochlorit, und es entsteht Chlor Aber die Menge des letzteren ist im Verhältnis zum verbrauchten Hypochlo viel zu klein, als daß seine Entstehung auf eine primäre Oxydation $ClO' + 2\,O \rightarrow ClO_3'$ zurückgeführt werden könnte. Aufschluß über den Vo gang aber gibt die Tatsache, daß neben dem Chlorat an der Anode aus de Hypochlorit stets erhebliche Mengen von Chlorid entstehen, daß also hier zuglei ein Reduktions- und ein Oxydationsprodukt sich bilden. Daraus folgt, daß b der Hypochloritelektrolyse die Chloratbildung analog wie auf rein chemische Wege verläuft. Zur Deutung dieser Erscheinung gelangt man durch die Vo stellung, daß die ClO' an der Anode zur Entladung kommen und im entlade Zustande, ähnlich wie man es gewöhnlich für entladene Anionen von Sauersto

[1]) H. KRETZSCHMAR, Zeitschr. Elektroch. 10, 808 (1904).

[2]) F. FOERSTER und E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 8, 665 (1902).

annimmt, Wasser unter Sauerstoffentwicklung zersetzen und dabei zugleich
; stabilere System übergehen:

$$6\,ClO' + 3\,H_2O + 6\oplus \rightarrow 6\,H' + 2\,ClO_3' + 4\,Cl' + 3\,O \quad .$$

eil der an der Anode hierbei entstehenden Cl' wird alsbald neben ClO' en und gibt mit dem vorhandenen Alkali wiederum Hypochlorit, wodurch ıuerstoffverlust und der stets bei dieser Elektrolyse eintretende, erhebliche verbrauch ihre Erklärung finden.

n ganz entsprechender Weise verhält sich auch freie unterchlorige :, wenn sie — zwecks Erzielung eines gut leitenden Elektrolyten bei Gegenvon Phosphorsäure — elektrolysiert wird. Es entsteht Chlorsäure, und es chen Sauerstoff und Chlor. Die Mengen von Chlor und Chlorsäure stehen sich und zu den verschwundenen Mengen unterchloriger Säure in den der ıung (19) entsprechenden Verhältnissen, wenn man annimmt, daß alle daentstehenden Cl' alsbald zu freiem Chlor entladen werden. Man bezeichnet lurch Gleichung (19) wiedergegebenen Vorgang als den der anodischen :atbildung.

)b daneben unter Umständen auch Chloratbildung durch primäre Oxydation , ist ebenso eine offene Frage, wie die, ob nicht auch anodische Bromatg erfolgen kann. In jedem Falle dürfte es sich nur um einen Nebenıg handeln.

n der anodischen Chloratbildung haben wir einen Vorgang, welcher neben hlorentladung, wie man sieht, stattfindet, und deshalb das Anwachsen des :hlorits bei der Chloridelektrolyse beschränkt, welches, wenn es allein durch :rhältnismäßig langsame chemische Chloratbildung weiter umgewandelt würde, :i recht reichlich entstehen müßte.

d) Allgemeine Bemerkungen.

Bei der Elektrolyse von Alkalihalogenidlösungen gibt somit das anodisch ır entstehende Halogen im Elektrolyten zunächst stets Hypohalogenit. Dies sich dabei aber nur in beschränktem Maße ansammeln und geht während Stromdurchganges bald und auf verschiedenen Wegen in Halogenat über. Halogenate können weiterhin vom Strome zu Perhalogenaten oxydiert werden Kap. 15, 2, d); aber dieser Anodenvorgang findet nur in sehr geringem Umoder gar nicht statt, solange noch größere Mengen von Halogenid anwesend Unter dieser Voraussetzung sind die Halogenate die Hauptprodukte der rolyse der Alkalihalogenide, wofern nicht anodische und kathodische Pro: voneinander getrennt gehalten werden.

Der Weg, auf welchem Halogenate elektrolytisch entstehen, ist durchaus ıg dem, auf welchem sie sich rein chemisch bilden, also derjenige durch die ıhalogenite. Denn bei der chemischen Einwirkung von Halogenen auf Alkali ist, schon betont, die Hypohalogenitbildung die erste, unter dem geringsten Ausan freier Energie entstehende Reaktionsstufe. Diese geht dann, wiederum selbst, unter weiterem Verlust an freier Energie auf die nächste Stufe, nige des Halogenates herab. Die unterste Stufe in der Reaktionsfolge ist genid und freier Sauerstoff, wie sie z. B. beim Erhitzen von Halogenat von t sich bilden.

Man könnte nun meinen, daß, wenn die Elektrolyse Halogenide in deren rstoffverbindungen verwandelt, es möglich sei, daß diese durch unmittelbare irkung von elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff auf Halogenide entstehen, es für die Hypochlorite Gleichung (16) und (17) schon andeuteten, und wie ir die Halogenate im Sinne der Gleichung

$$X' + 6\,OH' + 6\oplus \rightarrow XO_3' + 3\,H_2O$$

denkbar wäre. Es würde dann von außen theoretisch kein höherer Energiebetrag zuzuführen sein, als erforderlich ist, um aus dem gegebenen, zweckmäßig alkalischen Elektrolyten, Sauerstoff zunächst abzuscheiden und ihn dann auf das Energieniveau des Sauerstoffs in der betreffenden Halogensauerstoffverbindung zu heben. Dann müßte die Entstehung der Halogenate das niedrigste und die der Hypohalogenite ein höheres Anodenpotential beanspruchen, welches aber immer noch unter dem zur Abscheidung des freien Halogens notwendigen Potential liegen müßte[1]). Eine derartige Möglichkeit ist nicht von der Hand zu weisen; tatsächlich tritt sie aber, soweit wir wissen, ebensowenig ein, als es bisher gelungen ist, durch rein chemische Oxydationsmittel Halogenide zu Halogensauerstoffsalzen zu oxydieren. Man wird sich vorstellen müssen, daß solcher unmittelbaren Oxydation der Halogenionen sehr große Reaktionswiderstände entgegenstehen, daß also diese Vorgänge nur so langsam vor sich gehen, daß bei der Elektrolyse an der Anode sofort das zur Durchführung des beliebig schnell verlaufenden Vorganges der Halogenentladung erforderliche Potential erreicht wird. Deshalb ist tatsächlich die Stufenfolge der Reaktionsabschnitte: Halogen, Hypohalogenit, Halogenat gerade die umgekehrte gegen diejenige, welche nach obiger Überlegung zu erwarten wäre. Es darf daher auch nicht wundernehmen, wenn die oben für die elektrolytische Entstehung von Halogensauerstoffverbindungen angegebenen, aus sehr vielen Tatsachen gefolgerten Wege meist als beträchtliche Umwege erscheinen, und wenn man fast stets auf Grund der beobachteten Tatsachen Vorgänge als wirksam annimmt, bei denen ein Teil des zunächst zur Halogenbildung verbrauchten Halogenides wieder zurückgebildet wird.

Es muß als eine in ihrer Begründung freilich noch nicht durchsichtige Tatsache hingenommen werden, daß auch bei der elektrolytischen Darstellung von Halogensauerstoffverbindungen zunächst die auch zu deren rein chemischer Darstellung erforderlichen Stoffe, Alkali und freies Halogen, vom Strome geliefert werden müssen. Der große Vorteil der elektrolytischen Darstellung von Halogensauerstoffverbindungen liegt also nicht in einer Energieersparnis gegenüber der rein chemischen Bildungsweise, sondern vielmehr in der großen Bequemlichkeit, mit welcher man mit Hilfe des Stromes die erforderlichen Ausgangsmaterialien im richtigen Mengenverhältnis aus den in der Natur vorkommenden Halogenverbindungen, den Halogeniden, erzeugt. Ein weiterer erheblicher Vorteil ist der, daß die bei den Vorgängen, welche zu den Halogensauerstoffverbindungen führen, stets abfallenden Halogenide bei der Elektrolyse alsbald neues Ausgangsmaterial bilden. Man kann daher durch den Strom eine gegebene Halogenidmenge sehr weitgehend in Halogenat verwandeln. Aus diesem Grunde bietet die Elektrolyse den weitaus besten Weg zur Herstellung der Halogenate.

e) Elektrolytische Reduktion der Halogensauerstoffverbindungen.

Diese großen Vorteile der Elektrolyse erschienen in der ersten Zeit, als man dieses Gebiet bearbeitete, durch die starke Reduzierbarkeit der meisten Halogensauerstoffverbindungen an der Kathode in hohem Grade beeinträchtigt.

---

[1]) Die für die unmittelbare anodische Oxydation der Chloride zu Chlorat oder Hypochlorit theoretisch erforderlichen Zersetzungsspannungen sind aus dem elektromotorischen Verhalten des Chlorat- bzw. des Hypochloritsauerstoffs berechnet worden, und für $^1/_1$-normale NaCl-Lösung zu

1,43 Volt für die Chloratbildung

und

1,71 Volt für die Hypochloritbildung

ermittelt worden, während die gleiche Chloridlösung zur Entwicklung von Wasserstoff an der Kathode und Chlorgas an der Anode der Theorie nach mindestens 1,8 Volt gebraucht. Vgl. R. Luther, Zeitschr. Elektroch. 8, 601 (1902), J. Sand, Zeitschr. phys. Ch. 50, 465 (1904), E. Abel, Theorie der elektrochemischen Darstellung von Bleichlauge, Halle bei W. Knapp, 190

Bei der Chloridelektrolyse wird das Hypochlorit mit großer Leichtigkeit wieder reduziert, während das Chlorat, außer an Eisenkathoden, an denen es sehr leicht wieder Chlorid liefert (vgl. S. 308), in neutraler bzw. alkalischer Lösung der Reduktion widersteht. Wenn man auch durch Anwendung möglichst hoher kathodischer Stromdichten die Reduktion des Hypochlorits einschränken kann, so sind doch kathodische Stromverluste von 25 bis 30 Prozent bei der Elektrolyse neutraler Chloridlösungen auch auf diesem Wege nicht zu vermeiden[1], welche, da sie sich auf das Ausgangsmaterial für das Chlorat erstrecken, auch dieses mit verhältnismäßig geringer Stromausbeute zu gewinnen erlauben.

Noch größer erweist sich der Einfluß der Reduktion bei der Bromid- und Jodidelektrolyse, da hier auch Bromat und Jodat an allen Kathodenmaterialien leicht elektrolytisch reduziert werden. In dem Maße, als in der Lösung die Halogensauerstoffsalze sich anreichern, steigt an der Kathode der für ihre Reduktion zu Halogenid verbrauchte Stromanteil. Schießlich gelangt man zu einem stationären Zustande, in welchem an der Kathode genau so viel Halogensauerstoff wieder beseitigt wird, wie durch das an der Anode abgeschiedene Halogen erzeugt wird, in welchem also die Stromausbeute Null herrscht[2]).

Alle diese Schwierigkeiten waren mit einem Schlage beseitigt, als E. Müller im Chromatzusatz (s. S. 316) zum Elektrolyten das Mittel fand, die kathodische Reduktion aller durch die anodischen Vorgänge erzeugten Halogensauerstoffverbindungen praktisch auszuschließen. Dadurch war einerseits zuerst die Möglichkeit gegeben, die anodischen Vorgänge bei der Halogenidelektrolyse ohne Störungen durch die kathodischen Erscheinungen theoretisch kennen zu lernen, andererseits die großen Vorteile der Elektrolyse für die Darstellung der Halogenate uneingeschränkt auszunutzen.

B) Anwendungen der Elektrolyse der Halogenverbindungen.

1. Darstellung von Fluor.[3])

Daß Fluor aus der wässerigen Lösung von Fluoriden elektrolytisch nicht dargestellt werden kann, weil statt seiner seine Umsetzungsprodukte mit dem Wasser entstehen, also Sauerstoff und Ozon, wurde schon (S. 354) hervorgehoben. Doch gelang Moissan im Jahre 1886 die Abscheidung des bis dahin nicht isolierten elementaren Fluors durch Elektrolyse vollkommen wasserfreier Flußsäure, in welcher als Leitsalz saures Fluorkalium gelöst war. Wenngleich es sich hierbei nicht um Elektrolyse wässeriger Lösungen handelt, sei das Verfahren doch wegen seiner hohen Bedeutung hier geschildert.

Das Ausgangsmaterial ist ganz trockenes saures Fluorkalium $KHFl_2$. Durch Destillation in einem Platinapparat wird daraus wasserfreie Flußsäure dargestellt. Von dieser schon bei 19° siedenden, stark wasseranziehenden und daher vorsichtig zu handhabenden Flüssigkeit werden als Lösungsmittel 200 ccm benutzt und 60 g $KHFl_2$ darin gelöst. Die Elektrolyse geschieht in einem etwa 300 ccm fassenden U-Rohr aus Kupfer[4]) (Fig. 84), welches sich unter dem Einfluß des freien Fluors mit einer ganz dichten und festhaftenden Schicht von Fluorkupfer überzieht und dadurch unangreifbar wird, während Platingefäße nicht völlig widerstandsfähig sind. Als Elektroden dienen Platiniridiumbleche, welche zu nach vorn

---

[1]) Vgl. E. Müller, Zeitschr. anorg. Ch. 22, 47 u. ff. (1899).

[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 509 (1901).

[3]) H. Moissan, Das Fluor und seine Verbindungen, deutsch von Th. Zettel, Berlin (1900) bei M. Krayn.

[4]) Compt. rend. 128, 1543 (1899).

geöffneten Zylindern aufgerollt sind. Ihre Zuleitungen sind in die zum schluß der Rohrenden dienenden Ver bungen durch Pfropfen aus Flußspat gepaßt, welche wiederum mit dünnem Pl blech umwickelt sind. Der Elektrolyt ist ziemlich schlecht leitend, zumal er w der leichten Verdampfung des Fluorwa stoffs bei niederer Temperatur geh werden muß, was MOISSAN durch ein Bad flüssigem Chlormethyl (Sdp. —23,7°) errei Man braucht daher etwa 50 Volt, um 15 pere durch die Flüssigkeit zu leiten. aus dem Anodenschenkel entweichende Fl tritt zunächst durch ein mittels Alkohol fester Kohlensäure gekühltes Platingefäß, i welchem der größte Teil des mitgerissen Fluorwasserstoffs niedergeschlagen wird, wird von den letzten Spuren desselben durch Überleiten über *NaFl* befreit. Hierauf kann man das schwach hellgrüne Fluorgas ohne Bedenken in ganz trockenen Glasgefäßen aufsammeln.

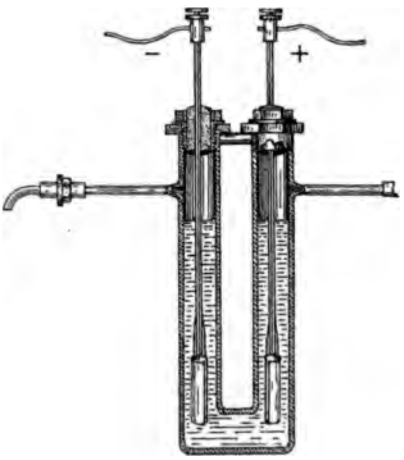


Fig. 84.

2. Elektrolyse von Alkalichloriden; Darstellung von Hypochloriten und Chloraten.

a) Spezielle Theorie der elektrolytischen Darstellung von Hypochlorit und Chlorat.[1])

α) Bei der Elektrolyse einer neutralen Alkalichloridlösung, in welcher die Elektroden ohne Diaphragma einander gegenüberhängen, und welche zum Ausschluß aller Reduktion einen Zusatz von 0,2 g K_2CrO_4 auf 100 ccm erhalten hat, besteht nach der allgemeinen Theorie der Halogenidelektrolyse die Wirkung des Stromes darin, daß das an der Anode durch den Vorgang

(21) $$2\,Cl' + 2\oplus \rightarrow Cl_2$$

zunächst frei werdende, im Beginn der Elektrolyse auch in geringem Grade entweichende, Chlor mit dem von dem kathodischen Wasserstoff im Elektrolyten herumgewirbelten Alkali Hypochlorit gibt, und daß in der Anodennähe dauernd ein Überschuß an unterchloriger Säure bzw. von ein wenig Chlor, an der Kathode von freiem Alkali im Elektrolyten besteht. Die in einer dicht an der Anode entnommenen Flüssigkeitsprobe nachweisbare Konzentration der freien unterchlorigen Säure ist aber stets gering, so daß bei der verhältnismäßig kleinen Geschwindigkeit der rein chemischen Chloratbildung das Hypochlorit sich stark anreichern müßte, ehe eine erhebliche sekundäre Chloratbildung stattfinden könnte

[1]) J. FOGH, Dissert. Jena, Druck bei TEUBNER in Dresden (1889); F. OETTEL, Zeitschr. Elektroch. 1, 354 und 474 (1894) 5, 1 (1898); F. HABER und S. GRINBERG, Zeitschr. anorg. Ch. 16, 198 und 329 (1898); F. FOERSTER und H. BISCHOFF, Zeitschr. Elektroch. 4, 464 (1898), H. WOHLWILL, Zeitschr. Elektroch. 5, 52 (1898); F. FOERSTER und E. MÜLLER, Zeitschr. anorg. Ch. 22, 1 und 33 (1899); Zeitschr. Elektroch. 6, 11 (1899); R. LORENZ und H. WEHRLIN, Zeitschr. Elektroch. 6, 389, 408, 419, 437, 445, 461 (1899); A. BROCHET, Bull. de la Soc. Chim. de Paris (3) 23, 196, Compt. rend. 130, 134 und 718 (1900); F. FOERSTER und E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 8, 8 und 515 (1902); 9, 171 und 195 (1903). Zusammenstellungen der zeitlichen Entwicklung der Theorie der Chloridelektrolyse s. Zeitschr. anorg. Ch. 22, 1 und Zeitschr. Elektroch. 9, 171; vgl. ferner die wertvolle Zusammenstellung des ganzen Gebietes in: E. ABEL, Hypochlorite und elektrische Bleiche, theoretischer Teil; bei W. KNAPP (1905).

en nun aber oben, daß sowohl das Hypochlorit in alkalischer Lösung als e freie unterchlorige Säure durch die Elektrolyse selbst verändert werden, ›ei der anodischen Chloratbildung unterliegen.

und wann dieser Vorgang bei der Elektrolyse bestimmter Chloridlösungen kann entschieden werden, wenn man die Zersetzungsspannung des Hypo- und damit das Anodenpotential kennt, bei welchem in einer bestimmten oridlösung die zur anodischen Chloratbildung führende Elektrolyse des orits einsetzt. Fig. 85 zeigt die Stromanodenpotentialkurven[1], welche :r aus glattem Platin bestehenden Spitzenanode in schwach alkalischer *aOCl* und $^1/_1$-*n*-*NaCl*-Lösung erhalten wurden. Man sieht, bei gleicher :ation der Anionen in der Lösung unterliegt Hypochlorit viel leichter als der Elektrolyse. Da nun das zur Elektrolyse irgend einer Hypochlorit-rforderliche Anodenpotential um so höher liegen muß, je geringer in ihr

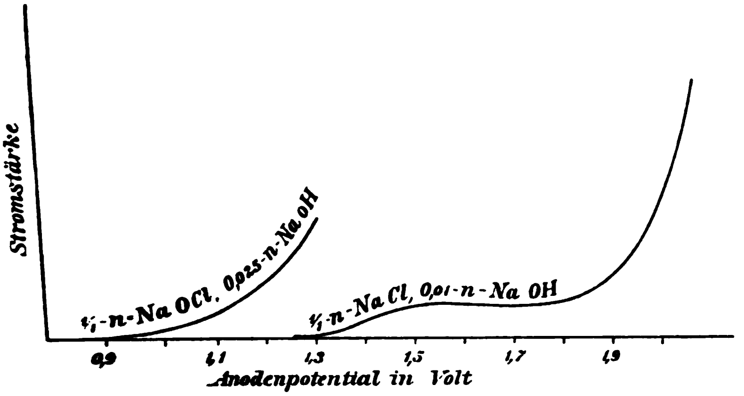


Fig. 85.

O'-Konzentration ist, so wird offenbar eine sehr geringe *ClO'*-Konzentration ıer chlorentwickelnden Anode erforderlich sein, damit auch diese Anionen :r Elektrolyse teilnehmen, damit anodische Chloratbildung (S. 357) eintritt. erfolgt im Sinne von Gleichung (19) unter anodischer Sauerstoffentwicklung:

$$6\,ClO' + 3\,H_2O + 6\oplus \rightarrow 6\,H^{\cdot} + 2\,ClO_3' + 4\,Cl' + 3\,O\ .$$

Ist die Anode eine platinierte, an welcher die theoretisch durchsichtigsten ältnisse herrschen, so findet zu Beginn der Elektrolyse einer neutralen Alkali-ridlösung tatsächlich keine nennenswerte Sauerstoffentwicklung statt. In den ı an der Anode herrschenden Gleichgewichten

$$\text{ıı}\quad \left\{ \begin{array}{l} Cl_2 + OH' \rightleftarrows HOCl + Cl' \\ HOCl + OH' \rightleftarrows ClO' + H_2O \end{array} \right\}$$

die *ClO'*-Konzentration so außerordentlich klein, daß sie bei dem durch die lorentladung gegebenen Anodenpotential noch nicht mit entladen werden kann. ı Fortgang der Elektrolyse wird nun immer weiter Hypochlorit im Elektrolyten ebildet, und immer mehr *ClO'* dringt gegen die Anode vor. Zunächst wird es ter dem Einfluß des freien Chlors noch so gut wie gänzlich in unterchlorige ure übergehen, aber schließlich reicht dessen Menge dazu nicht mehr ganz hin, nd es gelangt die bei dem herrschenden Anodenpotential zur Entladung eben forderliche kleine *ClO'*-Konzentration an die Anode.

[1]) Zeitschr. Elektroch. 8, 634 (1902).

Jetzt gesellt sich Vorgang (19) zum Vorgang (21) und nimmt immer an Umfang zu, indem immer größere Mengen von ClO' an die Anode vordri und hier entladen werden. Dies bemerkt man daran, daß an der Anode i reichlicher Sauerstoff entweicht, bis endlich durch die anodische Chloratbi ebensoviel Hypochlorit in Chlorat verwandelt als durch das von Vorgang erzeugte Chlor im Elektrolyten in der gleichen Zeit neu gebildet wird. tritt in bezug auf Hypochlorit ein stationärer Zustand ein: die Konzentratio Hypochlorites bleibt bei unveränderten Versuchsbedingungen konstant, und Strom erzeugt nur noch Chlorat. Daneben aber gibt er freien Sauerstoff, das bedeutet Stromverluste, da der Strom nur aktiven Sauerstoff in der Lö liefern soll. Da nach Gleichung (19) halb so viel freier Sauerstoff wie Chlo sauerstoff entsteht, und andererseits der Strom zur Nachlieferung der nach di Gleichung umgewandelten $6\ ClO'$ nach (21) $12 \oplus$ liefern muß, während die U wandlung dieser Anionen in Chlorat $6 \oplus$ erfordert, so beträgt, wenn der stati näre Zustand erreicht ist, der Stromverlust durch Sauerstoffentwicklung 33,3%, Stromausbeute an aktivem Sauerstoff, an Chlorat, 66,7%. Bis zur Erreich des stationären Zustandes steigt die Sauerstoffentwicklung bis auf 33,3%, fällt die gesamte Stromausbeute von 100% auf 66,7%. Da im Anfang le lich Hypochlorit entsteht, sind die Stromausbeuten, in denen die ersten Ant desselben entstehen, höher als die, mit denen später Chlorat in neutraler Lös erzeugt wird. Gleichung (19) zeigt ferner, daß während die anodische Chlo bildung $6 \oplus$ verbraucht, ohne freies Chlor zu liefern, sie $6\ H^{\cdot}$ erzeugt, wel die gleichzeitig an der Kathode entstandene Alkalimenge neutralisieren, Lösung also neutral halten.

Der zeitliche Verlauf der Entstehung aller drei Produkte der Elektroly einer neutralen, chromathaltigen, starken Chlornatriumlösung an einer platinier Anode wird durch die ausgezogenen Kurven in Fig. 86 dargestellt; die lin Ordinate gibt die Konzentrationen an Hypochlorit- und Chloratsauerstoff in g 100 ccm, die rechte Ordinate die Stromausbeute an Sauerstoffgas bzw. aktive Sauerstoff in Prozenten. Die Kurven zeigen, wie der Strom zunächst nur Hypochlo kein Chlorat und nur Spuren von Sauerstoff gibt, das aber mit dem raschen Ei treten der Sauerstoffentwicklung (Kurve s) die Hypochloritzunahme zurücktritt u bald ganz aufhört, während Chlorat das alleinige Produkt der Elektrolyse wir

Ersetzt man die hier benutzte platinierte durch eine glatte Platinanode, s steigt, wie schon angegeben, das Anodenpotential um 0,5 bis 0,6 Volt an, auf ein Wert, welcher ja auch zur Sauerstoffentwicklung an glattem Platin aus annäher neutraler Lösung ausreicht. Im übrigen ist der Verlauf der Elektrolyse von de an platinierter Anode wenig verschieden, wie es die punktierten Kurven in Fig. 8 dartun. Der wichtigste Unterschied ist der, daß an glatter Anode die Sauersto entwicklung, Kurve s_1, früher einsetzt und langsamer auf den Endwert anste als an platinierter, demgemäß die Chloratbildung auch früher beginnt und d Hypochloritkonzentration eher konstant wird. Der Grund dieses Unterschied dürfte wohl darin liegen, daß an glatter Anode die hohe Lage des Anode potentials auch schon die von Anfang an dicht an der Anode in den Glei gewichten (8a) vorhandenen ClO' mit zur Entladung bringt. Die an glatter Ano eintretende stärkere Verarmung der Cl' muß ja allerdings die Konzentration $HOCl$ in dem Gleichgewicht $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HOCl$ steigern, aber weg der gleichzeitig auftretenden $H^{\cdot}$ muß dennoch auch hier die Konzentration d ClO' anfangs an der Anode nur sehr klein sein.

Die Kurven in Fig. 86 stellen in ihrem Typus das ganze Verhalten neutral Alkalichloridlösungen bei der Elektrolyse dar. Man wird sich dabei stets zu ve gegenwärtigen haben, daß hierbei die anfängliche erhebliche Hypochloritbildun allein dadurch möglich wird, daß von der im Elektrolyten entstehenden ClO' Konzentration nur ein sehr kleiner Bruchteil an der Anode auftreten kann.

naximale Hypochloritkonzentration im Elektrolyten, bei welcher die Chloratbildung so stark ist, daß der stationäre Zustand für das Hypo- eicht ist, hängt sehr von den Versuchsbedingungen ab. Dagegen ist .ler Lösung dieser stationäre Zustand selbst immer dadurch ge- et, daß Vorgang (21) zwei Drittel, Vorgang (19) ein Drittel der Strom- sich nimmt, die Chloratbildung erfolgt also in neutraler Chloridlösung vechselnden Versuchsbedingungen stets mit der gleichen Stromausbeute •. Das hat sich auch bei den verschiedensten Stromdichten, Tempe- d Chloridkonzentrationen als richtig erwiesen.

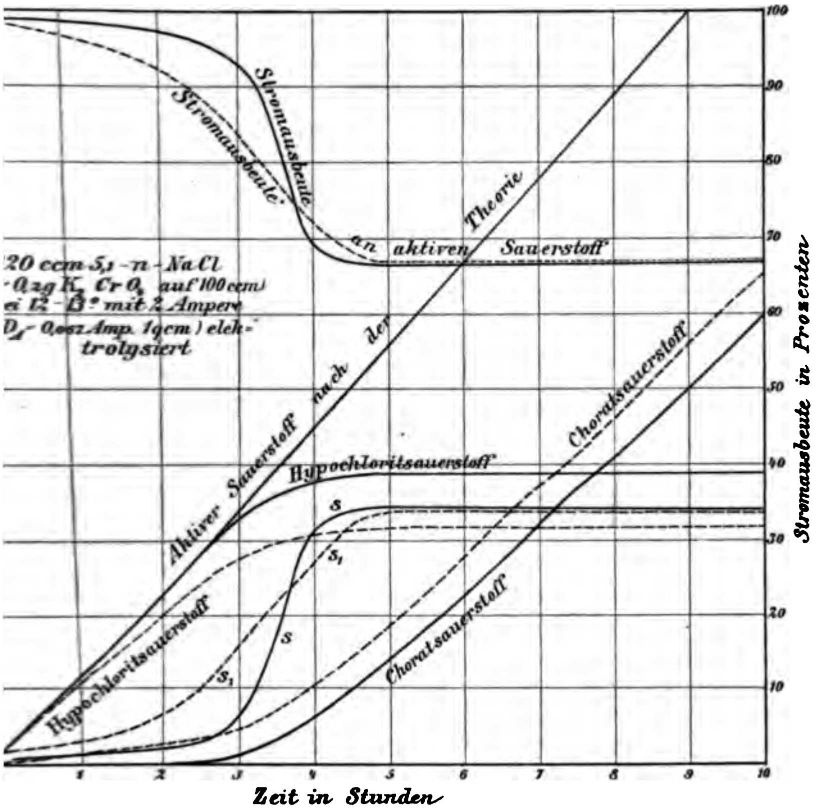


Fig. 86.

bei ist vorausgesetzt, daß keine Reduktion eintritt. Ist dies der Fall, nt diese zu Vorgang (19) als Hypochlorit verbrauchender Vorgang hinzu. Anode muß dann der Strom für den stationären Zustand mehr Chlor 1) dauernd nachliefern, als wenn keine Reduktion stattfände, d. h. die ich konstante Sauerstoffentwicklung liegt dann unter 33,3%, und zwar um so e stärker die Reduktion ist. Zugleich mit deren Ansteigen muß natürlich ie im stationären Zustande konstante Hypochloritkonzentration herabgehen.) zugleich Reduktion vorhanden, so ist der Verlauf der Elektrolyse im en nur sehr wenig übersichtlich.

:i Ausschluß der Reduktion haben sich für die maximale Hypochlorit- ntration folgende Beträge ergeben[1]).

[1]) Zeitschr. Elektroch. 9, 196 (1903).

Konzentration von *Na Cl*	Temperatur	D_A in Amp/qcm.	Konstante Menge Hypochlorit-sauerstoff (g in 100 ccm) Anode platiniert	Anode gl...
4,8-*n*	13⁰	0,017	0,61	0,34
		0,17	0,89	0,68
	50⁰	0,017	0,31	0,17
		0,17	0,64	0,42
1,7-*n*	13⁰	0,017	0,48	0,28
		0,17	0,65	0,47
	50⁰	0,017	0,23	0,15
		0,17	0,40	0,35

Hohe Chloridkonzentration, hohe Stromdichte und niedere Temperatur s[ind] also außer der schon erörterten Platinierung der Anode für eine möglichst we[it]gehende Anreicherung an Hypochlorit günstig. Der höchste Betrag der Hy[po]chloritkonzentration, welcher auf elektrolytischem Wege bisher erreicht wur[de,] ist 1,05 g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm[1]), während es gelang[2]), 0,87 g d[es]selben in 100 ccm noch mit einer Stromausbeute von 87 % darzustellen.

Die Gründe für die erwähnten Einflüsse der Versuchsbedingungen auf [die] Hypochloritkonzentration sind leicht zu verstehen: Je höher die Chloridko[n]zentration ist, um so niedriger wird das Anodenpotential liegen, um so höhe[re] ClO'-Konzentration bedarf es zur Entladung dieser Anionen an der Anode, u[m] so mehr Hypochlorit muß dazu im Elektrolyten vorrätig sein. Bei gesteiger[ter] Stromdichte steigt auch das Anodenpotential, es braucht also zur anodisch[en] Chloratbildung eine geringere ClO'-Konzentration dauernd an der Anode zu b[e]stehen. Da aber zugleich das freie Chlor dann besonders schnell von der Ano[de] dem Elektrolyten zuströmt und dadurch das Andringen von ClO' an die Ano[de] erschwert, muß im Elektrolyten von diesem ein größerer Vorrat sich ansammel[n,] damit daraus die erforderliche ClO'-Menge bis an die Anode vordringen kan[n.] Der letztere Einfluß überwiegt tatsächlich, aber das Gegenspiel beider hi[er] wirkenden Einflüsse macht die Wirkung auch einer sehr erheblichen Änderu[ng] der Stromdichte nicht sehr beträchtlich. Wird die Temperatur erhöht, [so] wächst, da die Hydrolyse des Chlors mit der Temperatur ansteigt, die sch[on] von Anfang an an der Anode vorhandene ClO'-Konzentration, und es bed[arf] daher einer geringeren Ergänzung derselben bis auf den zur reichlichen anod[i]schen Chloratbildung erforderlichen Betrag.

β) Wichtige Änderungen erfährt nun die Alkalichloridelektrolyse, wen[n] man sie, statt in neutraler, in angesäuerter Lösung vornimmt.

Gibt man der Chloridlösung von vornherein einen erheblichen Gehalt [an] Wasserstoffionen, also an freier Salzsäure, so wird an der Kathode Wassersto[ff] entladen, ohne eine erhöhte Konzentration von OH' zu hinterlassen. Das z[u]gleich an der Anode entwickelte Chlor findet daher kein OH', von welche[m] es im Elektrolyten zurückgehalten würde, es entweicht auch, d. h. der Stro[m] entfernt die Elemente der Salzsäure aus dem Elektrolyten. Sind aber nur no[ch] sehr wenig Wasserstoffionen übrig, oder von vornherein dem Elektrolyten hinz[u]gefügt, so genügen diese nicht zur Bestreitung der kathodischen Wasserstof[f]entwicklung, zu dieser müssen $H^{\cdot}$ des Wassers hinzugezogen werden, und da[nn] verläuft sie bald wie in anfangs neutraler Lösung, während die Säure im Elektr[o]lyten einen Teil des kathodischen Alkalis neutralisiert. Von diesem aber blei[bt] noch genug übrig, um das gleichzeitig entstandene Chlor zu binden. Da ab[er] weniger als 2 Äquivalente Alkali auf 2 Mol freien Chlors kommen, muß unte[r]chlorige Säure im Elektrolyten frei bleiben (S. 349); ein erhebliches Entweich[en]

[1]) Zeitschr. Elektroch. 8, 524 (1902).
[2]) Ebenda 8, 10 (1902).

Chlor tritt nicht mehr ein. Der Unterschied gegenüber ganz neutraler Lösung ht also darin, daß jetzt nicht nur unmittelbar an der Anode freie unterige Säure vorhanden ist, sondern auch im größten Teil des Elektrolyten, daß damit der sekundären Chloratbildung in erheblichem Umfange Gelegengegeben ist, sich zu betätigen. Diese übernimmt also jetzt einen Teil der der anodischen Chloratbildung zugefallenen Aufgabe. Dadurch vermindert und zwar um so stärker, je günstiger das Verhältnis der unterchlorigen Säure Hypochlorit für schnelle sekundäre Chloratbildung ist (vgl. Formel δ, S. 352), Hypochloritkonzentration und zugleich die anodische Sauerstoffentwicklung im leich zu den in neutraler Lösung erreichten Beträgen. Eine Ansäuerung essert also, da die sekundäre Chloratbildung ohne Stromverluste durch rstoffentwicklung verläuft, die Stromausbeute an Chlorat. Da an glatter le selbst bei sehr geringer Hypochloritkonzentration nach Fig. 86 eine Sauerentwicklung von 5 bis 10 % stattfindet, so wird hier günstigstenfalls die lische Stromausbeute 95 bis 90 % betragen. An platinierten Anoden aber aft sich selbst bei schon recht beträchtlicher Hypochloritkonzentration die lische Sauerstoffentwicklung auf nur etwa 1 %. Erfahrungsgemäß gelingt es , durch die sekundäre Chloratbildung das Hypochlorit auf den dieser geringen erstoffentwicklung entsprechenden Werten zu halten: es tritt dann so gut wie e anodische Chloratbildung mehr ein, sondern die Chloratbildung erfolgt fast : sekundär. Die Elektrolyse der Chloralkalien liefert jetzt mit etwa 99 % mausbeute Chlorat.

Die erforderliche schwache Ansäuerung kann man einer Chloridlösung z. B. ch Bikarbonat [1]), Flußsäure [2]) oder durch Zusatz von Bichromat statt Monochromat en. Am sichersten beherrscht man aber die Verhältnisse, wenn man, nach- der Strom schon eine erhebliche Hypochloritmenge gebildet hat, dem anfangs tralen Elektrolyten so viel konzentrierte Salzsäure zusetzt, daß $^1/_2$ bis $^1/_3$ seines pochlorits in unterchlorige Säure übergeht. Das ist der Weg, um die von der orie erwarteten günstigen Stromausbeuten dauernd zu erzielen [3]).

Hervorzuheben ist auch, daß bei Gegenwart von Calcium- oder Magnesiumen in neutralen Alkalichloridlösungen an der Kathode Kalk oder Magnesia fällt, und daß diese Alkalientziehung einer Ansäuerung gleichkommt, daß also se Stoffe der Stromausbeute an Chlorat günstig, der Gewinnung einer möglichst en Hypochloritkonzentration aber ungünstig sind [4]).

γ) Ein sehr eigenartiges Gepräge nimmt, wie zuerst F. Oettel [5]) bei seinen für Chloridelektrolyse grundlegenden Arbeiten feststellte, der Verlauf der Chloridktrolyse in alkalischer Lösung an. Fügt man nämlich einer Chloridlösung a vornherein allmählich immer größere Mengen freien Alkalihydrats hinzu, so rd dadurch die maximale Hypochloritkonzentration immer weiter herabgesetzt und r Zeitpunkt, an welchem der stationäre Zustand eintritt, also Hypochloritkonzentra- n und anodische Sauerstoffentwicklung konstant werden, stellt sich immer früher ein. schließlich eine starke Alkalichloridlösung durch freies Alkali etwa 0,4 bis 0,5-noral, so sind die im Elektrolyten noch auftretenden Beträge an Hypochloritsauerstoff f wenige Milligramm herabgegangen, und der Zeitpunkt des Eintritts des stationären standes liegt so nahe beim Beginn der Elektrolyse, daß diese fast von Anfang an se konstante [6]) Sauerstoffentwicklung und so gut wie ausschließlich Chlorat liefert.

Eine weitere Steigerung der Alkalität vermindert die geringe Hypochloritnzentration noch langsam weiter und veranlaßt daneben eine allmähliche

---

[1] D. R. P. 83536 (1894) und 89844 (1896).
[2] D. R. P. 153859 (1902) und Zeitschr. Elektroch 10. 781 (1900).
[3] Zeitschr. Elektroch. 8, 11 (1902).
[4] Zeitschr. anorg. Ch. 22, 57 u. ff. (1899).
[5] Zeitschr. Elektroch. 1, 474 (1894).
[6] Ebenda 9, 204 (1903).

Erhöhung der anodischen Sauerstoffentwicklung und demgemäß eine Vermin der Stromausbeute an Chlorat. Der Verlauf der Erscheinungen wird dur nebenstehende Kurvenzeichnung (Fig. 87) erläutert; sie zeigt die in 20 einer chromatfreien 40 g *NaCl* enthaltenden Lösung bei 6 bis 8° und mit 4 A (D_A = 0,04 Amp/qcm) in 1 Stunde entstehenden Mengen Hypochlorit- und Cl sauerstoff bei verschiedenen Alkaligehalten des Elektrolyten [1]).

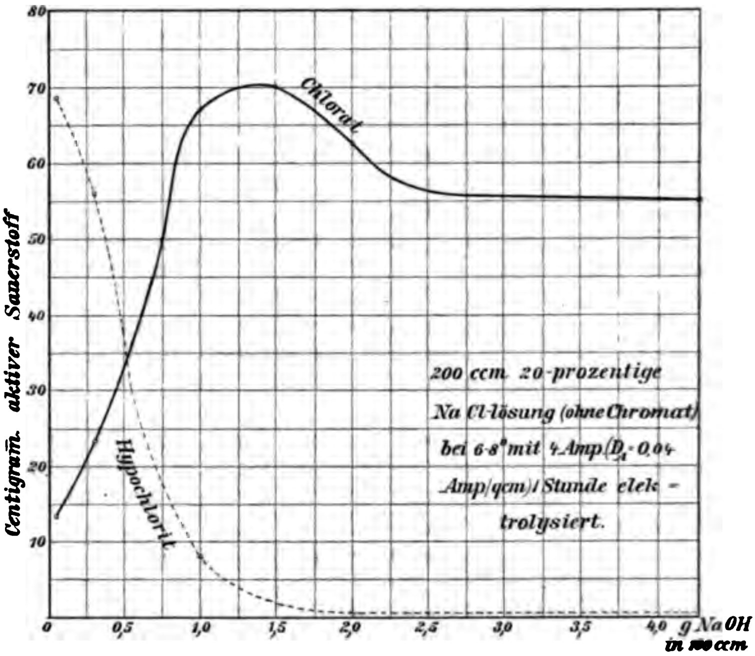


Fig. 87.

Die Deutung dieser Erscheinungen wird man darin suchen, daß offenbar ein kleiner, ursprünglich im Elektrolyten vorhandener Alkaligehalt in der An nähe die Gleichgewichte (8a), in denen sich die unterchlorigsauren Verbind befinden, zuungunsten der *HOCl* und zugunsten der *ClO'* verschieben, un die Anlieferung der zur anodischen Chloratbildung erforderlichen *ClO'* nac Anode im gleichen Sinne wirken muß, wie eine Anreicherung von Hypoc im Elektrolyten. Diese kann daher mehr und mehr unterbleiben, eine je gr *OH'*-Konzentration der Elektrolyt von vornherein besitzt, ohne daß die in traler Lösung eintretenden anodischen Vorgänge in ihrem Verlaufe eine a weitige Änderung erführen, als daß die im stationären Zustand erforderliche Konzentration früher an der Anode vorhanden ist und damit der stationär stand selbst früher eintritt als dort. Schließlich kann es durch immer w Steigerung der Alkalität dahin kommen, daß eine bestimmte, vom Strom geschiedene Menge Chlor alsbald an der Anode genügend *OH'* findet, un nahezu vollständig in *ClO'* überzugehen, welche dann im nächsten Auge unter Chloratbildung entladen werden müssen. Dann werden es nur noc sehr kleinen, mit den *ClO'* im Gleichgewicht befindlichen Mengen *HOC* Cl_2 sein, welche in den Elektrolyten dringen. Das hier etwa sich ansamm Hypochlorit aber kann jetzt ungehindert seine Anionen zur Anode entse wo sie alsbald entladen werden, eine nennenswerte Anreicherung des Hypocl kann nicht mehr stattfinden.

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. 22, 72 (1899).

ine über den gedachten Punkt noch hinausgehende Alkalität führt mehr in die Anode, als zur Umsetzung mit Chlor und zur Neutralisation der bei iodischen Chloratbildung entstehenden $H^{\cdot}$ erforderlich ist; es werden dann Cl' und ClO' an der Anode immer mehr OH' entladen zu Sauerstoff, wodie Stromausbeute an aktivem Sauerstoff immer weiter unter 66,7 % ehen muß.

)iese Auffassung könnte insofern Bedenken erregen, als die Frage entsteht, :klich in stärker alkalischer Lösung Cl' zu freiem Chlor entladen werden , da ja aus $^1/_1$-normaler Alkalilösung an glattem Platin bei —0,86 Volt, itiniertem schon bei —0,66 Volt anodische Sauerstoffentwicklung beginnt, id das Chlorpotential gegen $^1/_1$-n-$NaCl$ um 0,5 bzw. 0,7 Volt höher liegt. : Tat gibt auch z. B. eine Stromdichte $D_A = 0{,}017$ Amp/qcm an frisch ierter Anode in $^1/_1$-n-alkalischer 3,6-n-$NaCl$-Lösung zunächst nur Sauer-, und ähnliches tritt an solcher Anode auch in $^1/_1$-n-alkalischer Hypolösung auf[2]). Von den hier in Rede stehenden Anodenvorgängen erfordert itsächlich die Sauerstoffentwicklung aus alkalischer Lösung für ihren Beginn edrigste Anodenpotential. Wir wissen aber schon (S. 185), wie stark die)lytische Sauerstoffentwicklung von selbst während ihres Verlaufes das zu Durchführung erforderliche Anodenpotential steigert. Erst dadurch gelangt auf die zur ClO'- bzw. Cl'-Entladung erforderlichen Beträge.

)ie Wirkung dieser Potentialsteigerung zeigen folgende, bei verschiedenen, e Zeit an einer platinierten Anode von 14 qcm konstant gehaltenen Potendurchgeführte Elektrolysen einer $^1/_1$-n-alkalischen 3,6-n-$NaCl$-Lösung[3]):

lenpotential in Volt	Stromstärke in Ampere	Versuchs-dauer in Std.	% Stromausbeute an gesamtem aktivem Sauerstoff	Hypochlorit-sauerstoff	Chlorat-sauerstoff
—0,81	sehr klein	22	—	0,0	—
3 bis 0,99	0,016	22	—	0,9	—
2 bis 1,23	0,28 bis 0,14	21	3,2	2,6	0,6
08 bis 1,312	0,5 bis 0,4	6	16,4	8,2	8,2

Die Stromdichte beim letzten Versuch betrug etwa 0,03 Amp/qcm. Bei = 0,067 Amp/qcm wurde eine Stromausbeute von 30 % erhalten und jetzt wiegt im erzeugten aktiven Sauerstoff der Chloratsauerstoff bedeutend.

Bei tief unter dem Chlorpotential (welches gegen 3,6-n-$NaCl$ etwa —1,35 : beträgt) liegenden Anodenpotentialen entsteht also kaum oder gar nicht rer Sauerstoff im Elektrolyten. Man muß dem Chlorpotential schon auf ge Centivolt nahekommen, damit eine etwas größere Stromausbeute an aktivem erstoff sich ergibt. Daß dies überhaupt noch unter dem Chlorpotential der l ist, darf nicht als im Widerspruch zu der Annahme aufgefaßt werden, daß h hier der primäre Vorgang die Chlorentladung ist. Diese kann ja, wie wir n sahen, auch unter dem der Sättigung der Anodenlösung mit freiem Chlor sprechenden Chlorpotential stattfinden und führt dann zu geringeren Konzenionen an freiem Chlor dicht an der Anode. Die hier vorhandenen OH' ren ja depolarisierend auf die Chlorentladung einwirken und von einer in iheit gesetzten Chlormenge nur kleine Anteile im freien Zustande bestehen en. Je höher das Anodenpotential steigt, eine um so höhere Konzentration freien Chlors an der Anode entspricht ihm, um so mehr Cl' müssen ent-n werden, damit dadurch an der Anode die OH' so weit verbraucht werden,

[1]) Zeitschr. Elektroch. 9, 203 (1903).
[2]) Ebenda 8, 670 (1902).
[3]) Zeitschr. Elektroch. 9, 201 (1903).

wie es dieser Konzentration des freien Chlors entspricht. In alkalischer C lösung kann daher mit steigendem Anodenpotential auch unter dem Chlorpc mit immer größeren Stromanteilen Chlorentladung stattfinden.

Die obigen Versuche zeigen weiter, daß in je geringerem Maße die entladung an den Entladungsvorgängen teilnimmt, eine um so geringere Rolle entstandenen Chlorsauerstoffverbindungen das Chlorat spielt. Da bei äquiv Konzentration von *ClO'* und *Cl'* (vgl. Fig. 85) das zur Entladung der e Anionen, also zur anodischen Chloratbildung, erforderliche Potential niedri als das zur Entladung von *Cl'*, so ergibt sich, daß je tiefer das Anodenpo unter dem Chlorpotential liegt, um so höher die zur anodischen Chloratb erforderliche *ClO'*-Konzentration an der Anode sein muß. Da nun ab tieferen Anodenpotentialen gerade die zur *ClO'*-Bildung zunächst erford Chlorentladung immer schwächer ist, reicht das entstehende *ClO'* immer w zur Entladung aus und kann daher gerade bei niederen Potentialen am we zur Chloratbildung dienen.

Würde aber, was man anfangs vielfach erörtert hat, das Chlorat in alka Lösung unmittelbar aus *Cl'* und *OH'* entstehen, so wäre es, wie oben (S dargelegt, wahrscheinlich, daß die Chloratbildung um so mehr überwiegen je niedriger das Anodenpotential ist.

An glatten Platinanoden wird auch in stärker alkalischer Lösung d Chlorentladung erforderliche Potential schon sehr bald zu Beginn der Elek erreicht, da an solchen Anoden die Sauerstoffentwicklung, welche ja zunäch setzen muß, das Anodenpotential sehr schnell und sehr stark in die Höhe An einer glatten Platinanode liegt in der Tat das Anodenpotential in $^1/_1$-*n* lischer Chloridlösung bei dem gleichen Werte wie in der gleichen aber ne Chloridlösung bei derselben Stromdichte [1]). Es besteht also hier durcha Möglichkeit der Chlorentladung und der sofortigen Weiterentladung der ents nen *ClO'*-Ionen. Die Dinge liegen hier ganz ähnlich, wie sie oben (S. 31 die Nitrobenzolreduktion dargelegt wurden. Das hier zunächst entstehende N benzol muß, weil es leichter reduzierbar ist als Nitrobenzol, bei dem dessen Reduktion bestimmten Kathodenpotential alsbald weiter reduziert w Ebenso müssen bei dem durch die Chlorentladung gegebenen Potenti leichter entladbaren *ClO'*-Ionen, wenn sie an der Anode vorliegen, sofort der Einwirkung des Stromes unterliegen, und zwar um so vollständiger, je das Anodenpotential liegt. Da dieses an glatter Anode sehr viel höher li an platinierter Anode, bleibt an solcher unter gleichen Bedingungen eine I Hypochloritkonzentration im Elektrolyten bestehen als an jener. In 20 einer $^1/_1$-*n*-alkalischen 3,6-*n*-*NaCl*-Lösung wurde bei 17° gefunden [2]):

Anode	Stromstärke in Amp.	D_A in Amp/qcm	Versuchsdauer in Std.	Sauerstoffentwicklung in %	Chloratsauerstoff in g	Hypoc saue in
platiniert	2,0	0,067	$7^1/_4$	70	1,136	0,0
glatt	2,0	0,067	$6^1/_4$	58	1,639	0,0
glatt	0,5	0,017	24	58	1,586	0,0

Die Erscheinungen treten also ganz so ein, wie es der Vorstellung ents daß auch in stärker alkalischer Lösung dieselben Anodenvorgänge wie in ne Lösung bei der Chloridelektrolyse sich abspielen. Ein wichtiger Unter beider Fälle besteht aber darin, daß die zur Chloratbildung erforderliche Konzentration in neutraler Lösung aus dem Elektrolyten heraus an die

[1]) Zeitschr. Elektroch. 6, 424 (1900).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 9, 203 und 204 (1903).

in alkalischer Lösung aber an der Anode nur durch eine Änderung node selbst und die dadurch bedingte Potentiallage geschaffen werden Diese große Verschiedenheit der Wege, auf denen das zur Chloratbildung de Material, die Anionen ClO', an die Anode gelangt, bringt es mit sich, e Wirkung der äußeren Versuchsbedingungen auf die Chloratbildung in neu- und alkalischer Lösung eine sehr verschiedenartige sein kann. Daß die ung der Stromdichte, welche dort die Hypochloritkonzentration erhöht, sie ker alkalischer Lösung vermindert, zeigen schon die zuletzt angeführten Ver- rgebnisse. Noch stärker tritt der Unterschied bezüglich des Einflusses der raturst eigerung hervor. Diese vermindert ja in neutraler Lösung die maxi- Iypochloritkonzentration (S. 364). Das Potential einer sauerstoffentwickelnden node wird bei gesteigerter Temperatur aber stark herabgedrückt, es muß leichzeitig die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff in stärker alkalischer Ilösung abnehmen, und es müssen immer größere Mengen Hypochlorit in der

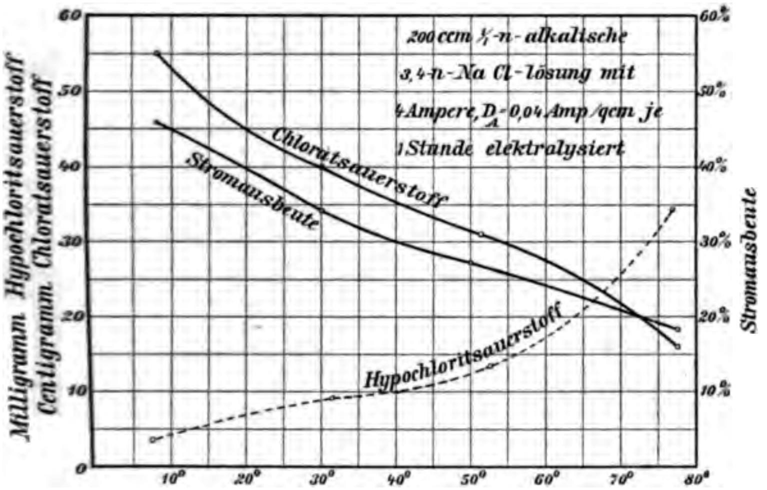


Fig. 88.

ıg verbleiben. Diesen Tatbestand zeigen die Kurven in Fig. 88 [1]), welche ei verschiedenen Temperaturen nach je einstündiger Elektrolyse von 200 ccm $^1/_1$-*n*-alkalischen 3,4-*n*-$NaCl$-Lösung mit 4 Ampere (D_A = 0,04 Amp/qcm) tenen Mengen Hypochlorit- und Chloratsauerstoff angeben, und zwar die erste- n Milligramm, die letzteren in Centigramm, und außerdem die Stromausbeuten.

δ) Besondere Erwähnung verdient noch das Verhalten der Alkali- ıridlösungen bei der Elektrolyse an Kohlenanoden [2]); während alle ufgehend erörterten Erscheinungen an Platinelektroden beobachtet sind. Der ıtigste Unterschied der Kohlenelektroden von den Platinelektroden besteht n, daß jene stets porös, diese aber massiv sind. Während also die Elektro- an diesen stattfindet, und man bei ihnen stets in der Lage ist, durch ignete Rührvorrichtungen allzu weitgehende Verarmungen an den abzuschei- ıden Ionen zu verhindern, findet hier die Elektrolyse auch reichlich in den hlen statt. Der in diesen befindliche Elektrolyt aber verarmt sehr bald an lorid und kann diese nur durch zuwandernde oder zudiffundierende Cl', also r langsam, ergänzen. Bei Benutzung von Kohlenanoden werden es also stets hr viel verdünntere Chloridlösungen als der angewandte Elektrolyt sein, welche

[1]) Zeitschr. f. anorg. Ch. **22**, 73 (1899).
[2]) L. Sprösser, Zeitschr. Elektroch. 7, 971. 987, 1012, 1027, 1071, 1083 (1901).

der Elektrolyse tatsächlich unterliegen. Werden nun z. B. anfangs 0,5· Lösungen an glatten Platinanoden elektrolysiert, so steigt, wie zu erwai Sauerstoffentwicklung sehr schnell auf etwa 33,3% an. Auch hier bleib diesem Werte zunächst konstant. Wird aber das Chlorid immer weit in der Lösung verbraucht, so steigt der zur Sauerstoffentwicklung benu teil der Stromarbeit allmählich über 33,3% hinaus. Sehr wahrscheinl es jetzt Hydroxylionen des Wassers, welche neben Cl' und ClO' entlac den. Man kann das daraus schließen, daß bei sehr geringer Chloridkonz unter sonst gleichen Bedingungen bei höherer Temperatur, wo ja die Dis des Wassers an Umfang zunimmt, die anodische Sauerstoffentwicklung, z glatten Anoden, schneller und erheblicher über den Betrag von 33,3 % geht als bei gewöhnlicher Temperatur [1]).

An einer Kohlenanode wird also auch die Elektrolyse einer starken lösung so verlaufen, daß scl bald die Sauerstoffentwicklu erheblichen Umfang annim früher konstant wird als für di Lösung an einer Platinel Dementsprechend beginnt a Chloratbildung dort eher als l Hypochlorit kann also bei B einer Kohlenanode nicht so mit so guter Ausbeute wie Elektrolyse mit einer Platine sich in der Lösung anreiche nebenstehende Fig. 89 gib Vergleich des zeitlichen Verl Sauerstoffentwicklung an Ko glattem Platin, bei der Elektrolyse von 250 ccm einer 20 g KCl in 100 c haltenden, neutralen, chromathaltigen Lösung mit 2 Amp., D_A = 0,043 A am Platin, 0,033 Amp/qcm an der Kohle. Am Platin stieg dabei die Hyp konzentration auf 0,42 g, an der Kohle aber nur auf 0,2 g. Bei höherer Ter steigt auch an Kohlen, ganz wie bei der Elektrolyse sehr verdünnter Chloridlösu Platin, die anodische Sauerstoffentwicklung erheblich über $^1/_3$ der Stromarbei

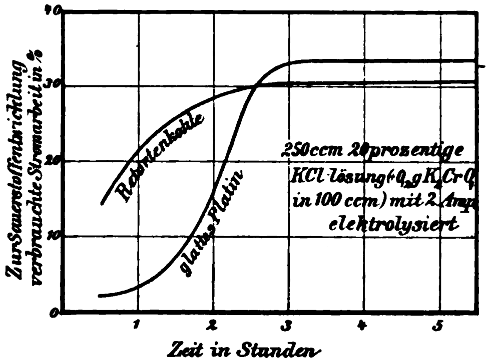


Fig. 89.

Der somit bei der Chloridelektrolyse an Kohlenanoden reichlich frei w Sauerstoff entweicht nun nicht vollständig als solcher, sondern greift die lebhaft an, indem er sie wesentlich zu Kohlensäure, daneben aber a anderen Oxydationsprodukten verbrennt. Die entstehende Kohlensäure e bei der ohne Diaphragma ausgeführten Chloridelektrolyse zum kleiner meist geht sie unter Bikarbonatbildung in den Elektrolyten, säuert diesen veranlaßt also Verminderung seines Hypochloritgehaltes.

Bei dem Angriff der Anodenkohlen durch elektrolytischen Sauersto wie früher (S. 228) dargetan wurde, neben der chemischen Verbrennung a mechanische Zerstörung statt. Diese bleibt auch bei der Chloridelektroly aus und kann manchmal bei sehr ungleichförmigen, zumal sehr weichen einen viel stärkeren Gewichtsverlust der Anoden durch abfallende Teilchen führen, als es der auf dem chemischen Angriff des Sauerstoffs beruhend

Da das Chlor die Kohlenanoden nicht merklich angreift [2]), so erfolgt ih bei der Chloridelektrolyse wesentlich nur insofern, als an den Anoden Sa

[1]) Zeitschr. Elektroch. 9. 197 (1903). Bei 50° und D_A = 0,017 Amp/qcm beträgt die S entwicklung etwa 50%, wenn der Elektrolyt in bezug auf Chlorid auf 0,1 - n herabgeg

[2]) Im Großbetriebe treten, wenn man freies Chlor an Anoden aus amorpher K wickelt, in ihm Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Hexachlorkohlenstoff, Hexachlorb ähnliche Verbindungen spurenweise auf und können durch Kondensation gewonnen

ntwicklung stattfindet. Diese hängt aber bei gegebenem Elektrolyten vor allem on dem Grade und der Art der Porosität der Kohlen ab. Ist die Porosität iner Kohle eine geringere, so wird eine gegebene Stromdichte leicht nicht enug des dann besonders langsam eindiffundierenden Chlorids in den Poren nden, der Strom wird dann auch zum Teil bis in die äußere Oberfläche der Kohle vordringen, und die Elektrolyse wird mehr oder weniger von dem Innern der Kohle an ihre Oberfläche verlegt. Je mehr dies aber der Fall ist, um so mehr werden sich die Erscheinungen denen nähern, die an einer Platinanode eintreten würden, um so mehr wird der stets von der Kohle dem Elektrolyten erteilte Bikarbonatgehalt auch die Sauerstoffentwicklung an der Elektrode herabdrücken. Bei starker Porosität der Kohle aber wird der in den Poren dem anlangenden Strom zunächst sich bietende Elektrolyt für den Bedarf des Stromes ausreichen. Da aber hier eine sehr verdünnte Chloridlösung zur Elektrolyse gelangt, so wird leicht neben den wenigen Cl' auch HCO_3' des Bikarbonats oder OH' des Wassers mitentladen. Die anodische Sauerstoffentwicklung wird viel größer als im erst gedachten Falle. Man übersieht übrigens, daß man durch hinreichende Steigerung der Stromdichte das Verhalten einer sehr porösen Kohle demjenigen einer weniger porösen nähern kann.

Auch bei gleichem Grade der Porosität können ähnliche Unterschiede im Verhalten von Kohlenanoden bei wechselnder Form der Poren eintreten, indem zahlreiche feinere Poren offenbar günstiger wirken als weniger aber größere und leicht zugängliche Poren.

Diese Umstände bedingen nun nicht allein den Verlauf der Chloridelektrolyse an Kohlenanoden, sondern auch deren Haltbarkeit im Gebrauch. Wie wir noch sehen werden, benutzt man zurzeit allgemein Kohlenanoden in der Technik besonders bei den zur Darstellung von Chlor betriebenen elektrolytischen Verfahren. Die Erfahrung hat gelehrt, daß das Verhalten der Kohlen bei dieser Arbeitsweise dem bei der Chloridelektrolyse ohne Diaphragma völlig parallel läuft. Diese gestattet nun auch ein sehr einfaches Verfahren, um verschiedene Anodenkohlen nach ihrer Haltbarkeit bei der Chloridelektrolyse zahlenmäßig miteinander zu vergleichen.

Zu diesem Behufe elektrolysiert man mit einer Anode aus der zu untersuchenden Kohle eine neutrale, mit Chromat versetzte Chlornatriumlösung, zweckmäßig bei 60° in einem verschlossenen, das Auffangen der vom Strome entwickelten Gase gestattenden Gefäße. Gleichzeitig befinden sich ein Knallgas- und ein Kupfer-Coulometer im Stromkreis. Durch zeitweisen Vergleich der aus ersterem und aus der Chloridlösung entweichenden Gase ermittelt man in verschiedenen Stadien der Elektrolyse die Stromausbeute (S. 42) und bestimmt deren mittleren Wert während der über mehrere Stunden auszudehnenden Elektrolysendauer. Am Schluß bestimmt man die in der Lösung vorhandene Menge an aktivem Sauerstoff und findet durch deren Vergleich mit der im Kupfer-Coulometer niedergeschlagenen Kupfermenge die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff. An Platinanoden müssen die auf beiden Wegen ermittelten Stromausbeuten die gleichen sein. An Kohlenanoden aber tritt zwischen beiden eine Differenz auf, welche daher rührt, daß hier ein Teil des an der Anode nicht zur Entwicklung von Sauerstoffgas verbrauchten Stromes nicht aktiven Sauerstoff liefert, sondern die Anode verbrennt. Diese Differenz wird also die auf die Zerstörung der Anode aufgewandte Stromarbeit ergeben und ein Maß der Haltbarkeit der betreffenden Kohle bei der Chloridelektrolyse sein. Wenn man 250 ccm einer Lösung, welche 50 g reines $NaCl$ und 0,5 g K_2CrO_4 enthalten, 6 Stunden mit 2,1 Ampere und jedesmal einer 7,0 × 4,5 qcm großen, zwei gleichen Kathoden gegenüberstehenden Kohlenanode bei 60° elektrolysiert, so gewinnt man nach diesem Verfahren einen zahlenmäßigen Ausdruck für die Angreifbarkeit der als Anode benutzten Kohlenart bei der Chloridelektrolyse. In der folgen-

den Übersicht sind die in solcher Weise für eine Reihe sehr verschiedener nisch gebrauchter Anodenkohlen gefundenen Ergebnisse zusammengestellt; au dem sind die Kohlen durch ihre Porosität und ihren Aschengehalt gekennzeic

Bezeichnung der Kohle	Porenvolumen in % des Gesamtvolumens	Aschengehalt	% Anteil der anodischen Stromarbeit benutzt zur		Nach Behandlun 370 Amp/Std. be Elektrolyse 60° b Chloridlösungen der Gewichtsve	
			Erzeugung von aktivem Sauerstoff	Zerstörung der Anodenkohlen	durch Oxydation	dur Abf
1. Acheson-Graphit .	22,9	0,8	69	7,5	—	—
2. Künstlicher Graphit von Le Carbone, Paris	23,2	3,0	54	16	—	—
3. Retortenkohle, sehr dicht, von blättrigem Gefüge	11,2	0,4	63	12	7,3 g	3,7
4. Retortenkohle, dicht, feinkörnig	12,6	2,3	52	24	10,4 g	3,4
5. Künstliche Kohle, weich, dicht . . .	22,2	1,8	61	20	—	—
6. Künstliche Kohle, sehr feinkörnig, hart	21,1	2,3	56	27	13,0 g	10,6
7. Künstliche Kohle, äußerst hart . . .	—	6,1	45	31	—	—
8. Künstliche Kohle, sehr hart	22,5	1,1	46	37	16,0 g	5,(
9. Künstliche Kohle, weich und leicht bearbeitbar	27,8	4,2	44	41	16,1 g	32,:

Von allen hier angeführten Kohlen erscheint also der Acheson-Graphit die Chloridelektrolyse am besten geeignet[1]). Andererseits zeigt sich, wie s begründet wurde, die Angreifbarkeit der Kohlen nicht parallel dem Gesamtbe der Porosität, und man sieht ferner, daß an vielen Kohlen bei der Elektrolyse starken Chloridlösung bei 60° mehr als die Hälfte des Stromes zur Entwick gasförmigen bzw. die Kohlen verbrennenden Sauerstoffs verbraucht wurde. H ist eine sehr bedeutende Verdünnung der in den Poren zur Elektrolyse gelan den Chloridlösung erforderlich.

Wenn oben gesagt wurde, daß Kohlen an sich so gut wie ganz unangre [illegible] Chlor, so bedarf das einer Einschränkung für solche Kohlen, we [illegible] Brennen noch reichlichere Mengen Bitumen, also auch Wasserstoff und Sauerstoff, enthalten. Aus derartigen Kohlen entstehen unte [illegible] chlorierte Produkte, im Sinne der allgemeinen Gleich

$$C_nH_m + Cl_2 \rightarrow C_nH_{(m-1)}Cl + HCl \; .$$

[illegible] Äquivalente Chlor, welche verschwinden, 1 Äquivalent [illegible] bei der Alkalichloridelektrolyse ohne Diaphragma bei [illegible] Kohlen der Elektrolyt alkalisch werden. Dadurch [illegible] solcher Kohlen ermitteln. Ganz das gleiche Verh [illegible] zeigen, denen man ihre Porosität durch Trä [illegible] zu nehmen gesucht hat, was oft gesc

[1]) [illegible] 1908.

b) Elektrolytische Herstellung von Bleichlaugen (Hypochloriten).[1])

Die Möglichkeit, bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen zu Hypochloriten zu gelangen, benutzt man schon seit längerer Zeit technisch mit Rücksicht auf die altbewährten bleichenden Eigenschaften der Hypochlorite. Vor den auf rein chemischem Wege mittels Natronhydrat und Chlor oder durch Auflösen von Chlorkalk dargestellten Bleichlaugen haben die aus neutralen Alkalichloridlösungen elektrolytisch gewonnenen Hypochloritlösungen den Vorzug, daß sie keinen Alkaliüberschuß enthalten, während in jenen, sei es der Haltbarkeit des Eau de Javelle wegen, sei es aus dem Chlorkalk herstammend, freies Alkali zugegen ist. Dieses greift aber stets die Faser an. Hierzu kommt, daß beim Bleichen mit Chlorkalk häufig organische Kalkverbindungen sich in der Faser niederschlagen und durch nachträgliche Behandlung mit verdünnter Säure entfernt werden müssen, wodurch ebenfalls die Faser etwas in ihrer Festigkeit vermindert wird. Für feinere Bleicherei wird daher die elektrolytische Bleichlauge der Chlorkalkbleichlauge vorgezogen, obwohl sie nicht billiger ist als diese.

Ein Nachteil der elektrolytischen Darstellung der Hypochlorite liegt darin, daß diese dabei nicht in beliebiger, sondern nur in beschränkter Konzentration und unter Aufbietung eines großen Salzüberschusses dargestellt werden können, und daß gerade die höchsten noch erreichbaren Konzentrationen nur mit erheblichen Stromverlusten und unter besonderen Bedingungen, wie bei sehr tiefer Temperatur oder an platinierten Anoden, erreicht werden können, d. h. unter Bedingungen, deren Innehaltung die Fabrikation erheblich verteuern müßten, wenn sie technisch zur Anwendung käme.

Die elektrolytische Herstellung von Bleichlaugen aus Alkalichloridlösungen kann daher einerseits sehr großen Tagesbedürfnissen an Hypochlorit kaum genügen. Andererseits kann sie da nicht angewendet werden, wo hohe Hypochloritgehalte, etwa von 50 bis 80 g bleichendem Chlor im Liter verlangt werden. Dieses Bedürfnis kann z. B. dort eintreten, wo Bleichlaugen unmittelbar dem Holländer der Papierfabriken zugeführt und trotz der hier eintretenden starken Verdünnung der ganzen Lauge einen beträchtlichen Bleichwert erteilen sollen. In solchen Fällen haben große Papierfabriken Nordamerikas angefangen, zu einer indirekten elektrolytischen Herstellung von Bleichlaugen überzugehen, indem sie solche durch Einleiten von elektrolytisch gewonnenem Chlor in Kalkmilch bereiten. Hiervon soll später die Rede sein (S. 408). In der Papier- und Zellstoffbereitung machen sich zudem die oben angeführten Mängel der Bleiche mit alkalischen Calciumhypochloritlösungen kaum bemerkbar.

Andererseits aber braucht die feinere Bleicherei recht verdünnte Bleichlaugen. In den Wäschereien und Baumwollbleichereien genügen Bleichlaugen mit 1 bis 3 g bleichendem Chlor im Liter. Gerade auf diesen Gebieten hat sich daher die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen ein großes Feld erobert. Da auch für die Strohstoff- oder Zellstoffbleicherei die durch Elektrolyse leicht zu erreichenden Hypochloritkonzentrationen von 8 bis 10 g Chlor im Liter ausreichen, hat auch hier die elektrolytische Gewinnung der Bleichlauge weite Verbreitung gefunden. Da sie nur verdünnte, zumeist auch mehr oder weniger veränderliche Lösungen liefert, deren Transport nicht verlohnend wäre, so wird sie stets am Orte der Verwendung durchgeführt.

Nach der Theorie sind die günstigsten Bedingungen, um mit tunlichst hoher Stromausbeute Hypochlorit darzustellen, die, daß man eine recht konzentrierte, möglichst neutrale, kalk- und magnesiafreie, aber chromathaltige Chloridlösung bei tiefer Temperatur mit recht hoher Stromdichte elektrolysiert unter Benutzung von Platinelektroden. Für die Technik muß aber die Innehaltung der Arbeitsbedingungen auch mit einem Mindestmaß von Kosten verknüpft sein. Man hat also nicht

[1]) V. Engelhardt, Hypochlorite und elektrische Bleiche, Halle bei W. Knapp (1903).

allein auf die günstigste Stromausnutzung zu sehen, sondern man muß auch anderen erforderlichen Aufwände, wie z. B. Salzverbrauch oder Kosten der lung zu vermindern suchen, und man sieht, daß die theoretisch günstigsten dingungen keineswegs auch die technisch billigsten sind. Um aber diese finden oder sie jenen doch tunlichst zu nähern, bedarf es natürlich auch genauen theoretischen Erkenntnis des ganzen Prozesses.

Der zu benutzende Elektrolyt wird der Billigkeit wegen ausschließlich Kochsalz hergestellt. Für die zu wählende Konzentration kommt in Betr daß die Zunahme der Stromausbeute mit der Steigerung des Chloridgehaltes Schritt hält, sondern langsamer als diese fortschreitet, wie auch schon ein auf die Tabelle auf Seite 364 lehrt. Es wird daher sehr auf die Kosten Salz und elektrischer Energie am Betriebsort ankommen, welche Salzkonzentrat die günstigste sein wird.

Die folgende, auf der Angabe technischer Betriebsergebnisse fußende sammenstellung[1]) wird dies erläutern[2]). Es handelt sich um Ermittlung der Kos für Salz und Energieverbrauch, welche für die Herstellung von Bleichlauge 10 g bleichendem Chlor im Liter in einem bestimmten (dem Kellnersch Apparat herzustellen ist.

Der Elektrolyt enthält kg Salz in 100 Liter	Die Stromausbeute beträgt dabei	Kilowattstunden für 1 kg bleichendes Chlor	Kosten von 1 kg bleichendes Chlor			
			1 kg Salz 1 Pfennig		1 kg Salz 5 Pfennig	
			1 Kilowattstunde		1 Kilowattstunde	
			1 Pfennig	5 Pfennig	1 Pfennig	5 Pfennig
6,3	44,5	10,3	16,6	57,8	42,0	83,0
10,0	59,0	7,2	17,2	46,0	57,2	86,0
15,0	66,0	6,2	21,2	46,0	81,2	106,0
20,0	71,0	5,7	25,7	47,5	105,7	137,5

Es ist also nur bei niedrigem Salz- und hohem Kraftpreis die Benutzung stärkerer Salzlösungen im gedachten Falle ökonomisch, meist wird die Benutzung verdünnterer Salzlösungen das Richtige sein. Bei annähernd gleich sich ergeben den Kosten bevorzugt man die konzentriertere Chloridlösung, weil bei Benutzung einer solchen, der Theorie gemäß, der Hypochloritgehalt stets schneller den gewünschten Wert erreicht als bei einer verdünnteren, bei welcher Sauerstoffentwicklung und Chloratbildung eher einsetzen. Gewöhnlich arbeitet die Technik mit 10 bis 12prozentiger Kochsalzlösung.

Das natürlich vorkommende Steinsalz ist stets ziemlich reich an Calcium- und Magnesiumchlorid. Würden diese in den Elektrolyten übergehen, so würden starke Krusten von Kalk- und Magnesiahydrat auf der Kathode bald erhebliche Übergangswiderstände bilden, der Elektrolyt würde entsprechend viel freie unterchlorige Säure neben Hypochlorit enthalten, daher sehr unbeständig sein, und die Ausbeute an Hypochlorit wäre schlecht. Es ist deshalb erforderlich, die Lösung eines rohen Steinsalzes zu reinigen, was durch einen geeigneten Sodazusatz und darauffolgende Klärung von den ausgeschiedenen Karbonaten leicht erreicht wird, oder von vornherein einigermaßen reines Chlornatrium anzuwenden[3]). Die völlige Abwesenheit von Kalk- und Magnesiasalzen wird technisch nie erreicht.

[1]) Nach V. ENGELHARDT, Hypochlorite und elektrische Bleiche, S. 167.

[2]) Dabei ist der Bleichwert einer Lauge in Gramm bleichendem Chlor statt, wie in de voraufgehenden theoretischen Erörterungen, als Hypochloritsauerstoff angegeben. Da zwisch beiden nach der Beziehung 35,45 : 8, d. h. 1 g bleichendes Chlor = 0,226 g Hypochloritsauerstoff, die Umrechnung leicht geschehen kann, und die Ausdrucksweise nach „bleichendem Chlo nun einmal in der Technik die allgemeine ist, soll sie bei den Angaben dieses Abschnit beibehalten bleiben.

[3]) F. OETTEL, Zeitschr. Elektroch. 7, 315 (1900).

usbildung von dünnen Kalk- und Magnesiakrusten auf der Kathode tritt allmählich immer ein, zu ihrer Beseitigung genügt aber eine kurze Um- ng der Stromrichtung. Auch die stets bei elektrolytisch hergestellten Bleich- n zu beobachtende Veränderlichkeit hängt zumeist hiermit zusammen, anderer- aber auch die anfangs[1]) als sehr rätselhaft erschienene Eigenschaft elektro- h z. B. gerade aus Chlorcalcium hergestellter Bleichlaugen, energischer zu ben als aus Chlorkalk hergestellte Laugen von gleichem Oxydationswert. Das l löste sich aber sehr einfach durch die Feststellung[2]), daß die aus Chlor- m elektrolytisch hergestellten Bleichlaugen freie unterchlorige Säure enthalten dann angesichts des dadurch bedingten höheren Oxydationspotentials schneller bleichende Wirkung betätigen als es eine alkalische Hypochloritlösung tut. kathodische Kalkausscheidung befördert also bei der Elektrolyse in derselben e die Bleichwirkung, wie es eine schwache Ansäuerung von Chlorkalklösungen mit deren Hilfe man schon seit lange diese „aktiviert" hat[3]).

Die durch Magnesiasalz hervorgebrachten Störungen haben auch, wie hier schaltet sei, die erfolgreiche Durchführung eines von HERMITE in der ersten der technischen, elektrolytischen Hypochloritdarstellung verfolgten Gedankens telt, durch Elektrolyse von Meerwasser eine Desinfektionsflüssigkeit für ische Abwässer herzustellen[4]). Bei kurz dauernder Elektrolyse kann hierbei lektrolyt nur einen Gehalt an freiem Chlor erhalten, während an der Kathode die kaum lösliche Magnesia abscheidet. Mit fortschreitender Stromwirkung dann bei allmählicher Beseitigung der Magnesia immer mehr unterchlorige e und Hypochlorit in der Lösung entstehen. Diese bleibt aber höchst un- ndig, die Wirkung der unterchlorigen Säure im elektrolysierten Meerwasser sich stets teilweise auf ihr eigenes Salz erstrecken und dies in Chlorat über- n, und nur zum anderen Teil für die Zerstörung mancher nicht immer leicht ierbarer Stoffe städtischer Abwässer in Frage kommen. Andererseits ist bei erdünnten Chloridlösungen wie das Meerwasser, mit 3,5 % Gesamtsalz und 2,7 % Chlornatrium, die Hypochloritdarstellung höchst unvorteilhaft.

Was nun schließlich für den Elektrolyten zur Herstellung von Bleichlaugen Chromatzusatz anlangt, so hat sich herausgestellt[5]), daß seiner Anwendung e Bedenken entgegenstehen, da das Chromat durch Waschen dem Bleichgut tändig wieder entzogen werden kann.

Sind damit die für die Art des zur technischen Hypochloritdarstellung geeig- n Elektrolyten maßgebenden Gesichtspunkte gewonnen, so handelt es sich die Einrichtung des Apparates noch wesentlich darum, die Bedingungen der utzung hoher Stromdichte und niederer Temperatur, welche ja miteinander Widerstreit stehen, zu versöhnen. Dies ist nur dadurch möglich, daß man rend der Elektrolyse die Lauge dauernd oder zeitweise kühlt.

Für die Apparatenkonstruktion ist schließlich noch eine weitere Eigenschaft Hypochlorits von Wichtigkeit. Seine Lösung wird nämlich durch Metalloxyde, nal die des Kobalts, Nickels, Kupfers, weniger durch das des Eisens zersetzt, lem kleine Mengen dieser Oxyde als Katalysatoren den sonst außerordentlich gsamen Vorgang

4a) $$2\,MOCl \rightarrow MCl + O_2$$

f eine beträchtliche Geschwindigkeit bringen, also zur sekundären Sauerstoff- ntwicklung aus dem Elektrolyten Anlaß geben[6]). Durch die Gasentwicklung ei der Elektrolyse werden stets Laugenteilchen verspritzt und greifen, wenn sie

[1]) P. SCHOOP, Zeitschr. Elektroch. 2, 210 (1895).
[2]) A. SIEVERTS, Zeitschr. Elektroch. 6, 364, 374 (1899).
[3]) G. LUNGE und H. LANDOLT, Chem. Ind. 1885, 337.
[4]) Zeitschr. Elektroch. 2, 71 und 88 (1895).
[5]) V. ENGELHARDT, a. a. O. S. 230.
[6]) F. OETTEL, Zeitschr. Elektroch. 5, 3 (1898).

an Metalle gelangen, diese an; es können dann so entstandene Metallsalz in den Elektrolyten fallen und hier durch die schwach alkalische Reak Hypochlorits basische Salze oder Oxyde geben. Daher sind alle offenli Kupferleitungen in der Nähe der zur Hypochloritgewinnung dienenden zu vermeiden und alles Metall außer Platin Apparaten selbst fernzuhalten.

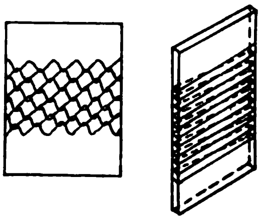


Fig. 90.

Um die für einen größeren Betrieb erfo Laugenmenge herzustellen, wird man, wie stets mäßig mit einer Anzahl hintereinander ges Bäder arbeiten. Ihre Zahl richtet man vielfac daß die Anlage von einer etwa gegebenen Glei Lichtmaschine, z. B. von 65 oder 110 Volt, üb betrieben werden kann. Dabei hat sich wieder nutzung von Mittelleitern, doppelpoligen Elektro sehr nützlich und einfach erwiesen, um so mehr al dadurch auch die Anbringung zahlreicher metallischer Kontakte umgang

Von den vielen zum Zwecke der Herstellung von Bleichlaugen vorge nen Apparaten seien hier nur wenige erläutert, welche als technisch gelten können.

Die Anwendung von Platin als Elektrodenmaterial ist in dem von K. K konstruierten, vom Wiener Zweiggeschäft von SIEMENS & HALSKE fabrik hergestellten Elek rer verfolgt; die den sind mit A der beiden äuße Mittelleiter eing Um an dem k Elektrodenmateri lichst zu sparen, Elektroden aus starkem Platin draht hergestellt diesem werden z. maschige Netze pelt, welche dan durch Fig. 90 zeichneten Weise aus nicht leitend terial, wie z. B bestehende am eingekerbte Platte gelegt werden. Au einfach Platindr einer größeren Z Windungen um d

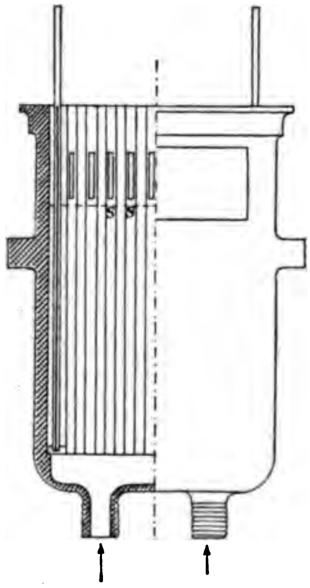


Fig. 91.

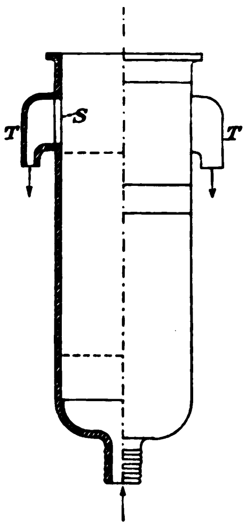


Fig. 92.

herumgeführt werden. In geeigneter Anzahl werden dann solche Platten parallel so angeordnet, daß sie zwischen sich lauter schmale Räume von denen jeder mit dem folgenden durch die um die Schmalseit Platten herumgreifenden Platindrähte leitend verbunden ist. Diese S wird erreicht durch Anwendung einer annähernd rechteckig gestaltete zeugwanne, welche auf ihren Längsseiten eine Anzahl senkrechter Rie fischschwanzartigem Querschnitt besitzt. Zwischen je zwei solcher Rief

[1]) D. R. P. 104 442 (1896), Verbesserung des älteren Apparates nach D. R. P. 99 88

er Einkerbung versehener Gummistreifen eingesetzt, und in diese Einrd der Rand der Elektrodenplatte eingeschoben. An ihrem unteren ı diese auf einer Längskante eugtroges auf (s. Fig. 91), sie dessen Boden erreichen. gt den Längsschnitt, Fig. 92 chnitt durch den Apparat, ine äußere Ansicht[1]). Die den Schmalseiten des Troges ı Endelektroden bestehen aus ıetz, welches zwischen zwei alter befestigten, senkrechten, überzogenen Stäben ausge- (Fig. 94). Da jeder Badler ja wie ein einzelnes Bad 5,5 Volt verbraucht, müssen olt Gesamtspannung 20 Ab-. h. außer den beiden End- 19 als Mittelleiter wirkende , miteinander vereinigt werden. t diese ideal wirken, darf um kein Nebenschluß vorhanden ist hier schwerer zu erreichen ei den in der Kupferraffination n Mittelleitern (S. 272). Denn der Strom kann hier nur dann auf einer Mittelleiters aus der Lösung ein- und auf der anderen Seite in die Lösung ıtreten, wenn er etwa auf jener Chlor, also Wasserstoff abscheidet. Die Chlorentladung mindestens —1,36 Volt, der Wasserstoff aber, alkalischer Lösung entweicht, wenn wir etwa lität unmittelbar an der Kathode annehmen, ı etwa +0,82 Volt. Wir haben also als nsspannung einer Alkalichloridlösung etwa ınzunehmen[2]), welche man auch beobachtet, ı die Elektrolyse zwischen platinierten Elekıführt und deren Spannungsdifferenz unmittel- Stromunterbrechung mißt. An glatten Anoden aber kommen noch etwa je 0,6 Volt Überan Anode und Kathode hinzu, so daß wir die ınsspannung, welche zu überwinden ist, auf s 3,4 bis 3,5 Volt schätzen müssen. Ist nun r Kammer in die andere auch durch die ıindurch irgendwie Verbindung möglich, so Stärke des Stromes, welcher um die trennentelleiter herumgeht, durch die Bedingung 3,4 Volt gegeben, wo W den Widerstand der ›edeutet, welche den Strom um den Mittelumleitet. Dieser Stromanteil J bewirkt keine ıe, bedeutet also einen Ausbeuteverlust. Er ıtiv um so kleiner sein, je größer die den durchfließende Strommenge ist, ein Grund elcher für Anwendung hoher Stromdichten spricht. Andererseits müssen

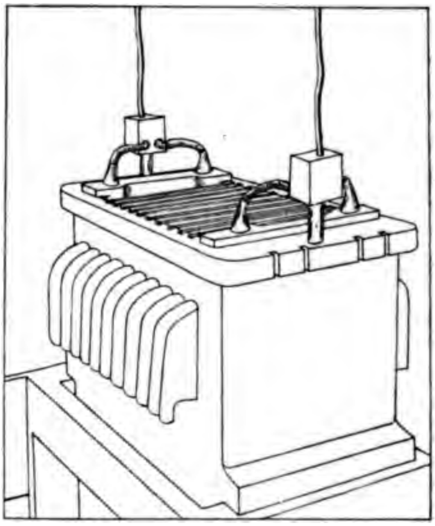


Fig. 93.

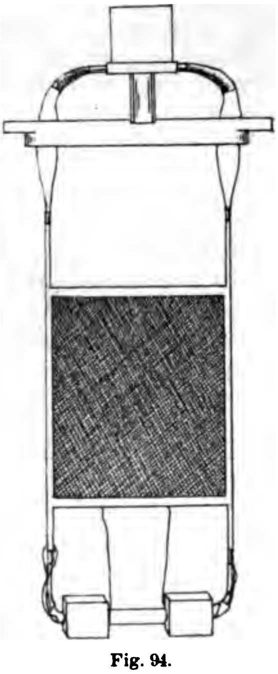


Fig. 94.

[1] ʼiguren nach V. ENGELHARDT a. a. O. S. 153, 155, 157.
[2] . OETTEL, Chem. Ztg. 1894, 69. R. LORENZ, Zeitschr. Elektroch. 4, 247 (1898).

diese Stromverluste auch mit abnehmender Leitfähigkeit der Lösung kle werden, wodurch wiederum schwächere Chloridlösungen günstiger sind.

Die Art des Betriebes der Kellnerschen Apparate führt nun dazu, stets Nebenschlüsse um die Mittelleiter herum auftreten können. Denn, um Elektrolyten auf der erforderlichen niederen Temperatur zu halten, läßt man dauernd die Apparate durchströmen. Dazu trägt das Elektrolysiergefäß an sei Boden zwei kurze Stutzen, in welche der Elektrolyt eingepumpt wird; er st dann aus dem unteren Teil des Gefäßes in einzelnen Teilen nach oben zwisc den Elektroden auf, erfährt hier während kurzer Zeit Elektrolyse und bei d geringen Verweilen eine gewisse, aber nicht bedeutende Erwärmung, und fl dann aus seitlichen Schlitzen S (Fig. 92) mittels rechtwinklig gebogener, an am Gefäß angesetzter, kurzer Tonrohre T an der Zelle herab in das Samm gefäß, welches in erheblichem Abstande unter der Zelle aufgestellt ist (Fig. 9 In diesem befindet sich ei von Wasser durchströ Kühlschlange aus Steinz welche die Erwärmung w der beseitigt. Eine Hartblei innen ganz a gekleidete Zentrifugalpu führt aus dem Sammelbeh ter dauernd neue Lauge die Zelle, so daß es imm nur ein Teil der in Blei lauge zu verwandeln Chloridlösung ist, welcher einer gegebenen Zeit el trolysiert wird. Da die fließenden Flüssigkeitsstr

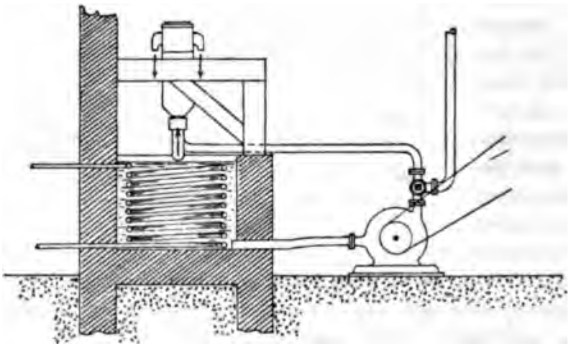


Fig. 95.

len sehr bald in Tropfen zerreißen, veranlassen sie keinen Nebenschluß; s wohl ist ein solcher aber möglich durch die im unteren Teil des Elektroly gefäßes alle Abschnitte miteinander verbindende Lauge. Um diese Nebenschlü aber tunlichst klein zu machen, vergrößert man den Leitungswiderstand v einer Zelle zur nächsten, und zwar dadurch, daß die Bewicklung der Platten n deren Mitte einnimmt, so daß ein etwa auftretender Nebenstrom zunächst durc den unteren Teil einer Einzelzelle nach unten und dann durch den unteren T der Nebenzelle wieder nach oben steigen muß. Der hauptsächlichste Neb schluß wird freilich von der einen Endelektrode durch die Lauge am Boden d Behälters zur anderen gehen, und für ihn gilt $J' W' < 110$ Volt, wo W' d Flüssigkeitswiderstand zwischen den unteren Teilen der Endelektroden ist. Auf we chen Betrag diese Stromverluste durch die Apparatur herabgemindert werden könne ist nicht bekannt, doch bleibt derselbe wahrscheinlich ein nicht unbedeutende

Für die Stromstärke von 120 Ampere, für welche die Apparate meist geba werden, wird ein Mittelleiter mit 150 m 0,1 mm starkem Platindraht umsponne d. h. auf eine Seite kommen 75 m Draht mit 235 qcm Gesamtfläche. Nimm man hiervon $^2/_3$, also 157 qcm als wirksame Fläche an, so besitzt die Strom dichte den sehr hohen Betrag von 0,76 Amp/qcm. Da aber der Flüssigkeits querschnitt, durch welchen der Strom hindurchtritt, sehr viel größer ist, beläu sich bei Benutzung 10 prozentiger Chlornatriumlösung die Spannung jedes Ab teils, wie gesagt, auf nicht mehr als 5 bis 6 Volt.

Die Leistungsfähigkeit dieses Apparates wird durch folgende Angaben[1]) ge kennzeichnet, welche bei 106 Volt Gesamtspannung und 90 bis 100 Ampere mi

---

[1]) V. Engelhardt a. a. O. S. 224.

bteilungen erreicht wurden, der Elektrolyt enthielt 100 g $NaCl$ und 0,8 bzw. Na_2CrO_4 in 1 Liter, und zeigte 12 bis 15°.

g s Chlor l Liter	bei 0,8 g Na_2CrO_4 Strom-ausbeute in %	Kilowatt-stunden auf 1 kg Cl_2	kg Salz auf 1 kg Cl_2	bei 1,2 g Na_2CrO_4 Strom-ausbeute in %	Kilowatt-stunden auf 1 kg Cl_2	kg Salz auf 1 kg Cl_2
3,8	79,0	5,1	26,3	—	—	—
4,0	—	—	—	88,3	4,5	25,0
6,8	70,9	5,6	14,7	—	—	—
6,9	—	—	—	76,3	5,2	14,5
9,0	—	—	—	66,2	6,0	11,1
9,4	65,0	6,2	10,6	—	—	—

Ein mit 120 Ampere betriebener Apparat von 20 Zellen liefert, wenn wir 10 g bleichendes Chlor im Liter 66 % Stromausbeute annehmen, bei unaus-tztem Betriebe in 24 Stunden 49 kg bleichendes Chlor, was einem Tages-rauch von 129 kg 36prozentigen Chlorkalkes entspricht, und dieses aktive ır befindet sich in 4,9 cbm Lauge.

Die nach diesen Grundsätzen eingerichteten Kellnerschen Apparate zur ugung von Bleichlaugen haben sich an vielen Orten und zu mannigfachen cken trefflich bewährt. Zurzeit sind zum Betrieb aller in verschiedenen dern insgesamt eingerichteten Apparate dieser Art etwa 2000 Pferdestärken lenutzung.

Eine etwas andere Konstruktion zeigen die von M. Haas und F. Oettel[1]) ge-ten Elektrolysierer zur Herstellung von Bleichlauge, bei denen namentlich die minderung der Anlagekosten durch Ersatz der Platinelektroden durch Kohlen-troden und eine vereinfachte Laugenbewegung zwischen Elektrolysierer und umelgefäß bezweckt wird. Die Benutzung von Kohlenelektroden, welche gens auch schon von Kellner angestrebt wurde[2]) und auch in dem oben chriebenen Apparat möglich ist[3]), verlangt natürlich bestes Kohlenmaterial möglichst geringer und gleichmäßiger Porosität und geringer chemischer rdierbarkeit, also in erster Linie Acheson-Graphit. (S. 372.) Bei großer mdichte wird hier die Elektrolyse in dem Maße an die Oberfläche ver-t, daß zumal der Abfall der Kohle während der Elektrolyse nur gering ist. gegen erhöht die nun einmal unvermeidliche Kohlensäurebildung die Ver-lerlichkeit der Bleichlaugen und vermindert damit auch die Stromausbeute Hypochlorit. Andererseits aber bieten Kohlenkathoden der Theorie nach ı großen Vorteil, daß sie die Reduktion vermindern müssen. Da an ihnen alihydrat entsteht, während Wasserstoff entweicht, findet eine Verarmung Elektrolyt in ihren Poren, in denen zunächst die Elektrolyse einsetzt, nicht tt, im Gegenteil tritt hier eine Anreicherung an Alkalihydrat ein. Also auch i hoher Stromdichte geschieht an der Kathode die Elektrolyse einer Chlorid-ung in erheblichem Maße in der Kohle. Da nun die der Reduktion unter-genden ClO' nur durch Diffusion in die Poren der Kathode eindringen können, eil ihre Wanderung ja nach der Anode gerichtet ist, und die mechanische Be-gung des Elektrolyten in die Poren der Kohle nicht hineinreicht, so kommen le ClO' bei Benutzung von Kohlenkathoden weniger mit dem naszierenden

[1]) D. R. P. 130 345 (1901), Verbesserung der älteren Apparate nach D. R. P. 101 296 896 und 114 739 (1900). Zeitschr. Elektroch. 7. 315 (1900).

[2]) D. R. P. 76 115 (1893).

[3]) V. Engelhardt a. a. O. S. 225.

Wasserstoff zusammen als an Metallkathoden, an welche sie ja durch die keitsbewegung stets geführt werden. Ein weiterer Vorteil der Kohlenelektr der, daß die elektrolytische Gasentwicklung sich leichter vollzieht als an glattem Platin, die Polarisationsspannung ganz erheblich geri

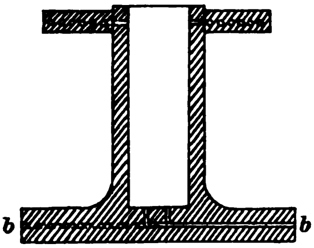


Fig. 96.

Der Apparat von HAAS und OETTEL Zement oder anderem geeigneten, elektri isolierendem Material hergestellt; die Kohle troden wirken doppelpolig. Der eigentliche trolysierraum ist ein länglicher Rechtecker, zeigt seinen Querschnitt. Die als Elektroden den Kohlenplatten füllen den Querschnitt und teilen, einander parallel gestellt und an die S wände des Elektrolysierers dicht verkittet, das ganze Bad in eine Anzahl hinterei geschalteter Einzelzellen. Natürlich bedarf es wiederum der Laugenbewegung, während der Elektrolyse erwärmte Lauge auß der Zelle wieder abzukühlen. Hier aber wir Elektrolysierer unmittelbar in das Sammelbas gesetzt, und zwar so, daß sein oberer Ra Flüssigkeitsspiegel überragt. Der obere Te Elektrolysierers ist nun tellerförmig erweitert (zeigt die Aufsicht auf diese Erweiterung) sitzt eine Anzahl parallel geführter Kanäle, denen, wie es Fig. 97 zeigt, je einer auf Seite des Elektrolysierers in eine Einzelzelle det, welche aber bis zu ihrer Mündung bei a die trennenden Zwischenwände vollkommen einander isoliert sind. Wird nun der Strom geschaltet, so hebt die unter heftigem Schä einsetzende Wasserstoffentwicklung den Elektr im Elektrolysierer so hoch, daß er in die K überfließt und durch diese in das Sammelgefäß strömt. Der Laugenzufluß geschieht durch die näle *b* (Fig. 96 und 98), von denen jeder Ze abteil über einen verfügt. Diese münden abwechs nach links und rechts in das Sammelgefäß.

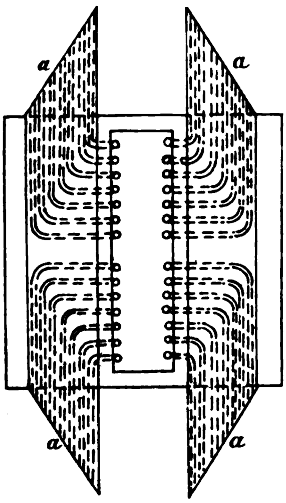


Fig. 97.

diese Weise bewirkt die Elektrolyse ganz selbsttätig die Flüssigkeitsbeweg und zwar um so lebhafter, je höher die Stromdichte ist, je stärker also die wärmung des Elektrolyten ist. wöhnlich wird mit 0,1 Amp/ einseitiger Stromdichte gearbei diese bezieht sich hier aber auf den ganzen Laugenquersch Eine Kühlschlange im äußeren fäß sorgt für Konstanthaltung Elektrolyttemperatur. Nebensch von einem Abteil zum anderen nur durch die Kanäle möglich, de Länge und geringer Querschnitt den Leitungswiderstand dieser Ve bindungen so groß macht, daß die Stromverluste keinen erheblichen Betrag erreichen können.

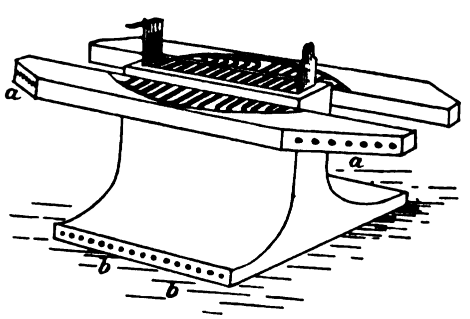


Fig. 98.

Die Leistungsfähigkeit dieses Apparates ist nach OETTELS Angaben v ENGELHARDT auf die folgenden Beträge berechnet worden. Dabei kam ein

omatfreie, 170 g *NaCl* in 1 Liter enthaltende Lösung zur Anwendung. Der parat verbrauchte bei 28 Einzelabteilungen 116,5 Volt, verlangte also nur 6 Volt auf 1 Zelle und arbeitete mit 61,5 Ampere und bei 22,5°.

g aktives Chlor in 1 Liter	Stromausbeute	Kilowattstunden für 1 kg aktives Chlor	kg Salz für 1 kg aktives Chlor
2,55	95,0	3,31	66,6
4,59	82,4	3,82	37,0
5,90	72,1	4,36	28,8
7,41	68,2	4,61	22,9
8,82	64,8	4,85	19,3
10,50	61,9	5,08	16,2
11,22	59,1	5,32	15,1
12,30	56,7	5,54	13,8
13,35	54,8	5,74	12,7
14,31	52,8	5,96	11,9

Man gelangt hier also noch mit Vorteil zu stärkeren Bleichlaugen als im llnerschen Apparat. Die Kosten des Chlors in beiden Apparaten weichen wenig neinander ab; das Anlagekapital eines Haas-Oettelschen Apparates ist geringer das des Kellnerschen. Zurzeit arbeiten auch von Haas-Oettelschen Apparaten e große Anzahl, insgesamt mit etwa 1500 Pferdestärken.

Für manche Zwecke, z. B. für die Baumwollbleichereien und -wäschereien, rden, wie schon erwähnt, so verdünnte Hypochloritlösungen benutzt, daß auch mit den beschriebenen elektrolytischen Apparaten noch mit verhältnismäßig tem Nutzeffekt gelieferten Lösungen von 5 bis 7 g bleichenden Chlor im Liter r der Verwendung noch stark verdünnt werden. In solchen Fällen arbeiten her die elektrolytischen Verfahren sehr vorteilhaft. Auch die noch lohnende erstellung etwas stärkerer Bleichlaugen von 10 bis 13 g bleichendem Chlor im iter, welche in den beschriebenen Apparaten schon mit erheblich vermindertem utzeffekt erfolgt, könnte vielleicht mit größerem Vorteil betrieben werden, als tatsächlich geschieht. Vergleicht man nämlich den Umstand, daß

	der Kellnersche Apparat	
10 g bleichendes Chlor in 1 Liter	mit 66 % Stromausbeute	und mit 6,0 Kilowattstd. für 1 kg Cl_2
	der Haas-Oettelsche Apparat	
13—14 g bleichendes Chlor in 1 Liter	mit 53 % Stromausbeute	und mit 5,96 Kilowattstd. für 1 kg Cl_2

efert, mit der Tatsache, daß unter Benutzung der gleichen Lösung wie im Kellnerschen Apparat, chromathaltiger 10 prozentiger Kochsalzlösung, und bei er gleichen Temperatur (12 bis 15°) wie dort, im Laboratoriumsversuch an platinierter Anode eine Lösung von 23 g bleichendem Chlor im Liter mit 95 % Stromausbeute, also 1 kg bleichendes Chlor mit 3,75 Kilowattstunden zu erzielen ist[1]), so ergibt sich ein sehr erheblicher Abstand zwischen Erreichtem und Erreichbarem. Wenn auch dieser Unterschied mit ökonomischem Erfolge kaum ganz aufzuheben sein wird, so erscheint eine erhebliche Verminderung desselben doch sehr wohl möglich.

Andererseits darf auch nicht bezweifelt werden, daß die beschriebenen Apparate auch stärkere Bleichlaugen als die angegebenen liefern können: im Haas-Oettelschen Apparat können z. B. 20 bis 22 g bleichendes Chlor bei

[1]) Zeitschr. Elektroch. 8, 11 (1902).

18prozentiger Chlornatriumlösung erzielt werden. Stets aber werden hier de Bleichwerte mit nur geringer Stromausnutzung erhalten. Im Kellnerschen Ap sind es die Nebenschlüsse, im Haas-Oettelschen die Kohlenanoden, welche hindern, daß höhere Hypochloritkonzentrationen mit befriedigender Stromaus erreicht werden.

Will man die durch Elektrolyse erreichbaren höheren Bleichwerte günstigen Bedingungen technisch erzielen, so muß man unbedingt mit Pt anoden und einem Apparat arbeiten, welcher keine Stromverluste durch Ne schlüsse zuläßt, also vielleicht besser keine Mittelleiter, sondern einzelne, hi einander geschaltete Bäder enthält. Diese Forderungen sind bei einem Ap der Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. in Nürnb ganz oder teilweise erfüllt. In diesem Apparate stehen anscheinend Platina gegenüber Kohlekathoden in den hintereinander geschalteten einzelnen Bäd Diese sind so angeordnet, daß immer zwischen zwei Zersetzungszellen ein Ge eingeschaltet ist, welches keine Elektroden enthält sondern eine Kühlschla der Elektrolyt durchfließt die Bäderreihe und wird also abwechselnd an Hy chlorit angereichert und gekühlt. Die Reduktion des Hypochlorits wird bei die Verfahren dadurch sehr wirkungsvoll unterdrückt, daß dem Elektrolyten kl Mengen von Chlorcalcium und von einer alkalischen Lösung von Kolopho zugefügt werden, welche auf der Kathode ein dünnes Diaphragma von harzsa Kalk erzeugen, ohne daß dadurch der Elektrolyt sauer wird. Mit diesem Ap ist es gelungen, mit befriedigenden Ausbeuten zu den höchsten bisher im La ratorium erreichten Hypochloritwerten zu gelangen, z. B. zu 40 bis 45 g bleic dem Chlor in 1 Liter 20prozentiger Chlornatriumlösung mit etwa 45 bis 4 Stromausbeute und 6,5 Volt Spannung. Ob dies in regelmäßigem technis Betriebe auch möglich ist, ist nicht bekannt; doch dürften Laugen von e 30 g bleichendem Chlor in 1 Liter dabei wohl mit gutem Nutzeffekt zu reichen sein.

c) Elektrolytische Herstellung chlorsaurer Salze.

Die elektrolytische Darstellung chlorsaurer Salze ist ein sehr bedeuten Anwendungsgebiet der technischen Elektrochemie geworden und hat die re chemische Darstellung dieser für die Sprengstoff- und Zündwarenbereitung großem Maße gebrauchten Salze ganz verdrängt. Schon 1889 haben Gall u Montlaur die erste mit Elektrolyse arbeitende Chloratfabrik in der Schweiz e gerichtet, in welcher zunächst mit getrenntem Anoden- und Kathodenraum u Zirkulation der Lösung von diesem Raum in jenen gearbeitet wurde: dadu sollte die kathodische Reduktion verhindert werden. An der Anode gelangte al immer eine anfangs alkalische Chloridlösung zur Elektrolyse, und letztere kon offenbar fortgesetzt werden, bis der größere Teil des allmählich entstandenen Hyp chlorits in unterchlorige Säure verwandelt war. Immerhin betrug die Stro ausbeute nicht über 25% und doch erwies sich das Verfahren gegenüber de älteren rein chemischen als ökonomisch stark überlegen. Sehr bald aber h man das Diaphragma zwischen Anoden- und Kathodenraum aufgegeben u benutzt in der Technik wohl ganz allgemein die inzwischen auch von der Wiss schaft gefundenen und in ihrer Wirkungsweise erkannten Mittel zur Verhüt bzw. Verminderung der Stromverluste durch Reduktion und Sauerstoffentwicklu Große Mengen Chlorat werden, z. B. in Schweden und Nordamerika, nach Ve fahren erzeugt, welche im Wesen der Oettelschen Arbeitsweise entsprechen[1] man elektrolysiert eine etwa 1% freies Alkali enthaltende Chloridlösung u

[1] W. H. Walker, Elektrochem. Ind. 1, 439, 442; D. R. P. 141372; Zeitschr. Elektroc 8, 421 (1902) und 9, 583 (1903).

[2] Vgl. R. Brandeis, Ber. d. V. Internat. Kongresses f. angew. Ch. Bd. IV. S. 461 u. 46

…gt sich mit einer Stromausbeute von höchstens 60 bis 65 %. Man kann hierbei um so eher tun, als dieses Verfahren ein außerordentlich einfaches …d nur sehr geringer Überwachung bedarf.

In den französischen Alpen scheint man die bezüglich der Stromausbeute …igste Arbeitsweise zur elektrolytischen Chloratdarstellung zu benutzen und …lt mit chromathaltigem, schwach angesäuertem Elektrolyten eine Stromausbeute … 90 %. Man fügt dann der Chloridlösung etwas Kaliumbichromat hinzu und …t dann, wenn zunächst die Hypochloritbildung eingetreten ist, durch mehr…e kleine Salzsäurezusätze dauernd einen Teil des Hypochloritsauerstoffs in …alt von unterchloriger Säure. Die von Bichromat anfangs orangefarbene Lösung … bei der Elektrolyse gelb und bleibt es während derselben auch bei richtigem …äurezusatz, da das Gleichgewicht

$$2 CrO_4'' + 2 H^{\cdot} \rightleftarrows H_2O + Cr_2O_7''$$

eine nennenswerte Cr_2O_7''-Konzentration mehr $H^{\cdot}$ braucht, als in einer …OCl und $HClO$ enthaltenden Lösung existenzfähig sind. Als Anode dient …tes Platiniridiumblech, welches mit einer Stromdichte von 0,1 bis 0,2 Amp/qcm …stet wird. Durch die hohe Stromdichte wird der Elektrolyt dauernd erwärmt. … hat es durch die Wahl des Lösungsvolumens und damit der Abkühlungsfläche … der Hand, welche Temperatursteigerung diese Wärmezufuhr bedeutet, und …tet es zweckmäßig so ein, daß die Badtemperatur etwa 70 bis 75° beträgt. …durch wird eine beträchtliche Widerstandsverminderung erreicht. Würde man …e wesentlich höhere Temperatur wählen, so sind die Spannungsgewinne nicht …r beträchtlich, die durch die starke Wasserverdampfung aus den offenen Bädern …vorgerufenen Unbequemlichkeiten aber sehr störend.

Arbeitet man nach Oettel, so wird man den Alkaligehalt der Bäder und die …mperatur aufeinander einzustellen haben. Bei stärkerer Alkalität bewirkt ja, wie …r oben (S. 369) sahen, Temperatursteigerung Zunahme der Sauerstoffentwicklung …d der Hypochloritkonzentration, also auch der Stromverluste durch Reduktion, … neutraler Lösung dagegen geht bei zunehmender Temperatur der Hypochlorit…alt herab und bleibt der Betrag der Sauerstoffentwicklung unbeeinflußt. Das …rhalten schwach alkalischer Chloridlösungen bei der Elektrolyse bei höherer …mperatur ist noch nicht genauer untersucht. Man übersieht aber, daß man …ch Regelung des Alkaligehaltes für eine gegebene Elektrolyttemperatur das …imum an Hypochlorit wird aufsuchen können, bei welchem die beste Strom…beute erreicht wird.

In schwach saurer Lösung bewirkt die Temperatursteigerung eine starke …nahme des Hypochloritgehaltes; dieser vermindert sich hier auch nach Strom…terbrechung, indem die unterchlorige Säure zunächst Hypochlorit zu Chlorat …ydiert, und dann auch nach Gleichung (12) (S. 353) mit dem noch unzersetzten …lorid reagiert und freies Chlor und Chlorat gibt; bei diesen Umsetzungen nimmt …r Elektrolyt natürlich die Farbe des Bichromats wieder an. Sie verlaufen um … schneller, je höher die Temperatur ist. Deren Steigerung bedeutet hier den …ppelten Vorteil, daß die Ausbeuteverluste an Chlorat, welche durch den Hypo…oritgehalt der Lösungen repräsentiert werden, sehr klein sind, und daß anderer…its der sonst nicht unbedenkliche Angriff der unterchlorigen Säuren auf metallene …hrleitungen und Pumpen, durch welche die Laugen bewegt werden müssen, so …t wie beseitigt ist.

Eine technisch sehr wichtige Frage für die elektrolytische Chloraterzeugung …t die nach dem Material billiger und haltbarer Kathoden. In ersterer Hinsicht …d Platinkathoden zu teuer und unterliegen auch den weiter unten zu erörtern…en Bedenken. Bei Kathoden aus löslichen Metallen ist stets zu bedenken, daß …e zwar nicht während der Elektrolyse, aber bei den im technischen Betriebe …ie ganz zu vermeidenden Stromunterbrechungen vom Hypochlorit angegriffen

werden. Dies ist um so bedenklicher, als wenigstens bei Kupfer od die vom Hypochlorit erzeugten Oxyde ihrerseits Hypochlorit in Ch Sauerstoff zersetzen (S. 375). Je geringer der Hypochloritgehalt der L um so kleiner sind auch diese Störungen, und in schwach saurer un Lösung scheinen sie ganz auszubleiben, da hier auch Kathoden aus Ku Kupferlegierungen ohne Störungen Anwendung finden sollen[1]), vielleicht Hypochloritsauerstoff hier bei Stromunterbrechungen schneller verschwind die Metalle angreift. Eisenkathoden erscheinen am billigsten; an ih wird auch Chlorat leicht reduziert (S. 308), doch ist dieser Vorgang n so genau untersucht, daß man sagen könnte, ob nicht Bedingungen unter denen er vermieden werden kann. Am günstigsten in jeder erscheinen Kohlenkathoden; auch hier wird man dem Acheson-Graphit de geben, und zwar wesentlich seiner ausgezeichneten mechanischen Bearb und der Leichtigkeit wegen, mit welcher dadurch die Verbindung der mit der Stromquelle möglich wird.

Die Bäder sind, soviel bekannt, auf Ölisolatoren gestellte rechteck aus Zement. In ihnen sind die Elektroden senkrecht eingehängt und aus 10 % Iridium enthaltenden Platiniridium hergestellten Anoden stets zwei Kathoden. Näheres über die als bewährt befundene Art der A der Elektroden und ihre Verbindung mit der Stromquelle ist nicht Es sind auch Systeme mit doppelpoligen Elektroden bei der Chloratd in Vorschlag gebracht, wobei dünne Platiniridiumbleche, in breitrandige aus nichtleitendem Stoff eingespannt und dann zu einem großen Elektrod vereinigt, in die Bäder eingesetzt werden[2]). Um die Nebenschlüsse tu verringern, wird man wohl auch hier zu ähnlichen Hilfsmitteln greifen wie sie beim Haas-Oettelschen Bleichapparat benutzt sind. Beim Arb Mittelleitern wird das Platinblech auch als Kathode benutzt. Das ist nicht unbedenklich, als nach den Erfahrungen von F. Haber[3]) Platinkath hohen Stromdichten in alkalischen Lösungen, wie sie ja bei der Chlor lyse an ihnen bestehen, durch den sich entwickelnden Wasserstoff obe aufgelockert und schließlich zerstört werden. Möglich ist es freilich, in dieser Hinsicht der Chromatzusatz sich nützlich erweist, wie er kathodische Zerstäubung von Blei (S. 198) ausschließt[4]).

Die Arbeitsweise bei der elektrolytischen Chloratdarstellung gest nun so, daß zur Gewinnung des Kaliumchlorats eine etwa 25prozentige schwach alkalische, sei es chromathaltige und schwach saure — Chlorkali (im letzteren Falle bei etwa 70°) so lange elektrolysiert wird, bis sie in Chlorat etwa gesättigt ist. Darauf wird sie noch heiß abgezogen. Beim kristallisiert der größte Teil des Kaliumchlorats aus, wird ausgesoggt kristallisiert, während die Mutterlauge wieder mit Chlorkalium versetzt zur Elektrolyse zurückkehrt. Da sich in ihr allmählich die Verunreinigu technischen Chlorkaliums anreichern, wird sie schließlich durch frische ersetzen und auf reine Salze aufzuarbeiten sein.

Da Natriumchlorat sehr viel leichter löslich ist als Kaliumchlorat, auch nicht kristallisieren, wenn man stärkste Chlornatriumlösung weitg Chlorat verwandelte. Letzteres kann man ohne Schaden für die Strom und auch, ohne weiteren Übergang des Chlorats in Perchlorat befürchten z durchführen, bis mindestens $^2/_3$ des angewandten Chlorids verbraucht sin Eindampfen der Lösung scheidet man zunächst den Rest des Chlorids teils ab und läßt dann das Chlorat kristallisieren. Will man unmittelba

---

[1]) Corbin, Franz. Pat. 309351; P. Lederlin, D. R. P. 136678 (1901).

[2]) Zeitschr. Elektroch. 6, 128 (1899).

[3]) Zeitschr. anorg. Ch. 16, 438 (1898).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2744 (1898).

de Natriumchloratlösung bereiten, so versetzt man den auf etwa 70° gegen, schwach angesäuerten Elektrolyten immer wieder mit Kochsalz, bis er lich durch die Elektrolyse bis auf etwa 750 g Chlorat in 1 Liter anchert ist, wovon ein erheblicher Teil beim Erkalten auskristallisiert. Die rlauge kehrt dann zu neuer Anreicherung in den Prozeß zurück.

Die Spannung bei der elektrolytischen Chloratbereitung dürfte mindestens Volt betragen. Bei z. B. 85% Stromausbeute braucht dann die Herstellung

von 1 kg $KClO_3$ 6,93 Kilowattstd. und 0,61 kg KCl,
von 1 kg $NaClO_3$ 7,98 Kilowattstd. und 0,55 kg $NaCl$.

die Ökonomie dieses Prozesses spielt also der Kraftpreis eine überwiegende e. Deshalb hat sich die Chloratfabrikation vorwiegend an Stellen billiger erkräfte angesiedelt. Die größten Fabriken liegen in der Schweiz: in Chedde in Vallorbes, in Savoyen: in St. Michel de Maurienne, und in Schweden: in sboe und Alby, und ferner am Niagarafall; insgesamt kann man schätzen, zurzeit 18 bis 20000 Pferdestärken zur Chloratfabrikation benutzt werden.

Da zumal bei höherer Temperatur und nicht allzu hoher Stromdichte = 0,1 Amp/qcm oder weniger) bei der elektrolytischen Chloratdarstellung noch Perchlorat entsteht, solange die Chloridlösung nicht unter einen Chloridgehalt 0,2 bis 0,1-normal herabgeht, können auch die sehr leicht löslichen Chlorate Lithium und Calcium aus den konzentrierten, mit Chromat versetzten Chloridgen dieser Metalle leicht rein dargestellt werden, indem man bis fast zur chöpfung des Chlorids elektrolysiert, eindampft und kristallisieren läßt. Bei Herstellung von Baryumchlorat muß wegen der Schwerlöslichkeit des Baryumomats der Chromatzusatz unterbleiben. Wenn man aber die kathodische Stromte sehr hoch wählt, z. B. in der Weise, daß man aus Platindraht rechteckige er nach Art eines Fensterkreuzes und von gleichem Umfange wie die Anode tellt und diese als Kathoden benutzt, so erhält man bei $D_A = 0,1$ Amp/qcm kalt gesättigter Chlorbaryumlösung bei 70 bis 80° das Baryumchlorat mit einer mausbeute von 70 bis 65%, welches, nach fast völliger Erschöpfung des lorids, beim Erkalten der Lösung auskristallisiert.

Elektrolyse von Alkalichloridlösungen; Darstellung von Alkalihydrat und Chlor.

a) Nebenvorgänge bei der elektrolytischen Entwicklung von Chlor (Elektrolyse der Salzsäure).

An der Anode einer wässerigen Lösung, aus welcher der Strom freies Chlor wickelt, besteht, wie wir sahen, in der Lösung das Gleichgewicht: $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HOCl$, und das Potential reicht, zumal an glatter Anode, auch zur erstoffentwicklung aus saurer Lösung aus. Diese tritt nun, wie der Versuch[1]) zeigt hat, bei der Alkalichloridelektrolyse auch dann stets ein, wenn jedes Angen von kathodischem Alkali in die Anodennähe ausgeschlossen ist. Es steht die Frage, welches die Anionen sind, durch deren Entladung der Sauerf frei wird. Mit der unterchlorigen Säure sind, wie wir stets sahen, auch ClO' Gleichgewicht, freilich in der schwach sauren, dicht an der Anode herrschenden Lösung in nur sehr kleiner Menge. Noch geringfügiger ist aber jedenfalls hier im Wasser vorhandene OH'-Konzentration. Die Wirkung der ClO'-Entladung ist, wie wir wissen, die Chloratbildung. Es hat sich nun gezeigt, daß stets, wenn neben Chlor an einer Anode sich Sauerstoff entwickelt, auch Chloratsauerstoff

[1]) Zeitschr. Elektroch. 6, 597 (1900).

in der Lösung auftritt, und zwar, wenn man von den verdünntesten Cl lösungen absieht, um so mehr, je erheblicher die dem Chlor sich beige Sauerstoffentwicklung ist. Daraus ergibt sich, daß die ClO'-Entladung je auch da, wo kein Hypochloritsauerstoff mit Hilfe kathodischen Alkalis en stattfinden kann; ihr Umfang wird dann aber offenbar nur gering sein. daneben auch OH' des Wassers in geringerem Umfange entladen werde wahrscheinlich. Je verdünnter nun die Chloridlösung wird, um so mehr muß im Elektrolyten an der Anode das Gleichgewicht $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' +$ zugunsten der unterchlorigen Säure verschieben. Dabei nimmt aber freili dem Gleichgewicht $HOCl \rightleftarrows H^{\cdot} + ClO'$ die ClO'-Konzentration nicht in glei Maße zu wie die Menge der $HOCl$, da ja auf 1 Mol von dieser stets $1 H^{\cdot}$ steht und die Dissoziation der $HOCl$ herabmindert. Immerhin aber nimmt zu, und da gleichzeitig das Anodenpotential steigt, muß der auf Sauer entwicklung entfallende Stromanteil immer größer werden. Zugleich wird dadurch auch eine Verminderung der Konzentration des im Elektrolyten un Anode gelösten freien Chlors eintreten; denn diese hängt vom Partialdruck Chlors über der Lösung ab, muß also immer kleiner werden, je mehr Sau sich dem Chlor beimischt. Bei immer stärker werdender Sauerstoffentwick hört dadurch allmählich das Anwachsen der ClO'-Konzentration bei fortge Verminderung der Chloridkonzentration auf, und macht schließlich einer Ab Platz. Jetzt wird sicherlich der Strom, dem immer weniger Cl' und ClO' Entladung sich bietet, in immer erheblicherem Maße unter Entladung von des Wassers aus der Anode in die Lösung übertreten, d. h. bei immer klei Chloridkonzentration muß die anodische Chloratbildung schließlich wieder nehmen, während die Sauerstoffentwicklung dauernd steigt.

Wenn nun die Anionen ClO' oder OH' an einer Chlor entwickelnden An im Nebenvorgange entladen werden, so verbleiben stets (siehe Gleichung (I auf 1 Atom entweichenden Sauerstoffs $2 H^{\cdot}$ in der Lösung. Diese wird also der Umgebung einer Chlor entwickelnden Anode stets sauer sein und zwar so stärker, je mehr Sauerstoff sich dem Chlorgase beimischt. Dadurch w andererseits aber gerade der Sauerstoffentwicklung kräftig entgegengewirkt.

Der Umfang, welchen diese Nebenerscheinungen an einer Platinanode nehmen, läßt sich ermitteln, wenn man die hierfür zweckmäßig aus Platindr netz bestehende Anode im oberen Teil einer Glasglocke anbringt, welche der Öffnung nach unten, in ein sie umgebendes, weiteres Gefäß gestellt und von der Kathode umfaßt wird. Die in neutraler Chloridlösung an dieser stehenden OH' können nur durch Wanderung von unten her in der Glocke in die Anodennähe gelangen; hierzu aber gehört beträchtliche Zeit. Unter man die Anodenvorgänge, ehe das von der Kathode kommende OH' bis an die Anode vorgedrungen ist, so treten die anodischen Erscheinungen unbee flußt durch das kathodische Alkali hervor. An einem 30 qcm großen Plat drahtnetz ergab sich bei 1 Ampere und mit etwa 1,5 Amp.-Std. das Folge wenn das Volumen der Anodenlösung bis zum untersten Niveau der An 180 bis 200 ccm betrug.

Konzentration des Elektrolyten KCl	% Stromarbeit zur Sauerstoffentwicklung	Nach dem Versuch betrug d unter der Anode die Kon- zentration der freien Säure
3,16—3,04-n	0,09	0,0001-n
1,96—1,92-n	0,20	0,0007-n
1,47—1,42-n	0,43	0,0014-n
0,98—0,92-n	1,20	0,0024-n
0,48—0,43-n	3,15	0,005-n
0,30—0,22-n	6,3	0,01-n

der Elektrolyt von vornherein nicht neutral, sondern sauer, so wird die :hgewicht $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HOCl$ vorhandene Menge $HClO$ und e ClO'-Konzentration vermindert. Aber selbst in mäßig verdünnter Salz- :eten noch leicht nachweisbare Mengen Sauerstoffs an der Anode auf; edingungen, welche den für die oben angeführten Versuche geltenden :hen, wurde gefunden:

Konzentration der Salzsäure	% Stromarbeit zur Sauerstoffentwicklung
1,09 bis 0,99-*n*	0,0
0,49 bis 0,36-*n*	0,9
0,30 bis 0,21-*n*	4,9

e anodische Sauerstoffentwicklung ist auch in Salzsäurelösungen stets mit ildung von Chloratsauerstoff verbunden, wie es ja oben schon als Stütze Annahme angeführt wurde, daß es sich hierbei stets um eine ClO'- ıg handle. Der Verlauf der Elektrolyse verdünnter Salzsäure ı zwei einander gegenübergestellten Platinblechen wird durch folgende BER und GRINBERG[1]) bei 0,02 Amp/qcm und bei gewöhnlicher Temperatur ten Angaben erläutert; sind die Platinbleche glatt, so ist die Cl'-Verarmung :n stärker als an einem Drahtnetz, während die an platinierter Anode nen, in Klammern stehenden Ergebnisse denen am Drahtnetz näher ı dürften.

ıtration der Salzsäure	% der Stromarbeit zur Bildung von Chloratsauerstoff	% der Stromarbeit zur Bildung von Sauerstoffgas
1,0-*n*	1,04 [0,0]	0,9 [0,0]
0,33-*n*	6,54 [2,1]	9,7 [3,2]
0,1-*n*	34,62 [5,5]	34,41 [5,5]
0,033-*n*	26,50 [4,1]	53,6 [31,3]

er auf Chlorsäurebildung entfallende Stromanteil nimmt also mit fortschrei- Verdünnung der Salzsäure zunächst zu, um dann bei der verdünntesten ıtersuchten Lösungen wieder kleiner zu werden, während die Sauerstoff- dung dauernd an Umfang zunimmt. Diese dürfte jetzt, gemäß den oben :nen Überlegungen, zum überwiegenden Teil durch Entladung der OH' des rs veranlaßt sein. Man wird hieraus schließen dürfen, daß mit steigender :ratur die Verhältnisse an der Anode für die Entladung von OH' günstiger ı als für die der ClO'. Bei höherer Temperatur wird unter sonst gleichen gungen die Chlorsäurebildung geringer und die Sauerstoffentwicklung höher.)ie anodische Sauerstoffentwicklung tritt noch bei der Elektrolyse etwa zentiger Salzsäure ein; die sehr kleinen Mengen hierbei sich entwickelnden stoffs sind freilich gasanalytisch nicht mehr festzustellen, sie machen sich noch dadurch bemerkbar, daß sie die Chlorwasserstoffbildung in dem aus :r Salzsäure entwickelten Chlorknallgase verzögern; das aus einer mehr als zentigen Säure abgeschiedene Chlor erweist sich aber auch in dieser Hin- als völlig rein[2]).

Die starke anodische Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse verdünnter ıuren hat zur Folge, daß die Zersetzungsspannung für sie ebenso hoch liegt,

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. 16, 221, 344, 346 (1898). In der Zusammenstellung sind nur die r kleinsten der von HABER und GRINBERG benutzten Stromdichten erzielten Ergebnisse an- n, da die sehr hohen Stromdichten 0,2 und 2,0 Amp/qcm die Verarmungserscheinungen :ktrolyten und die Adsorptionsverhältnisse an der Anode in zurzeit noch nicht gut zu hender Weise beeinflussen können.

[2]) R. BUNSEN, Pogg. Ann. 100, 66 (1857).

wie sie für Sauerstoffsäuren gewöhnlich gefunden wird: z. B. für 0,03-n- bei 1,67 Volt, während sie für 1,0-n-HCl 1,31 Volt beträgt[1]).

Die hier etwas eingehender geschilderten primären Anodenvorgänge bei der trolyse sehr verdünnter Alkalichlorid- bzw. Salzsäurelösungen haben eine beträc praktische Bedeutung. Wie (S. 370) gezeigt, hat die An dung von Kohle statt Plati Anodenmaterial bei der ridelektrolyse zur Folge, daß bei Benutzung eines konze ten Elektrolyten doch nur verdünnte Lösung in den der Anode der Elektrolyse liegt. Je größer und zugän die Poren sind, um so mehr wie wir sahen, in ihnen El lyse statt. Es wird also an Ko anoden aus einer Chlorione haltenden Lösung mehr Sau anodisch entweichen, und ei fangs neutrale Chloridlösung sich stärker ansäuern als an unter sonst gleichen Beding

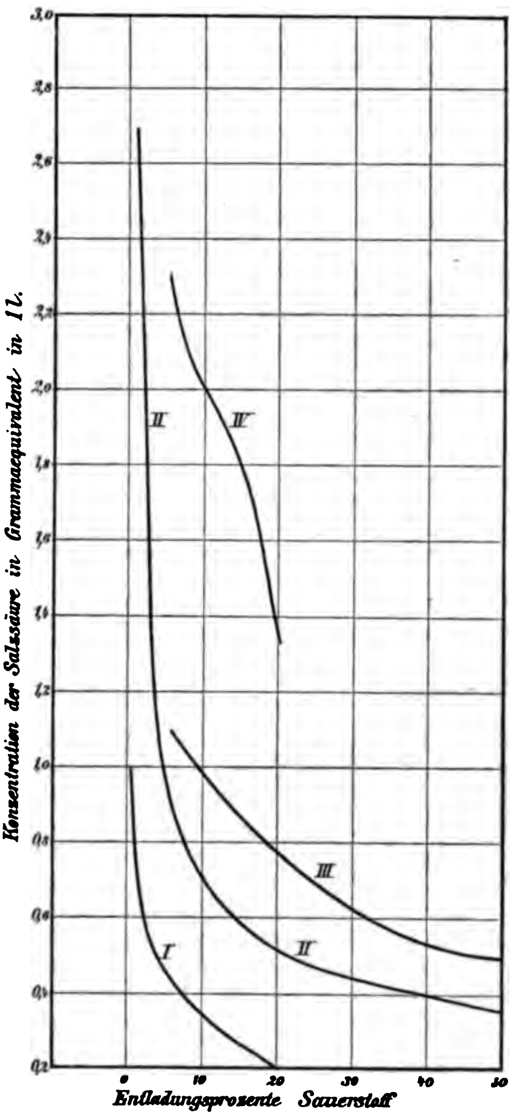


Fig. 99.

Dies erläutern zunächst folgenden Beobachtungen[2]), che bei der Elektrolyse von säurelösungen an Kohlenano gemacht wurden. In einem Diaphragma dienenden rechte gen Kasten auf poröser Ton wurden 400 ccm Salzsäure 3 Ampere an 1 qdm Oberfl bietenden Kohlenanoden, also 0,033 Amp/qcm, längere Zeit 18 bis 29° elektrolysiert. Da entwickelt sich Chlor, und wandern aus dem Anodenra aus, d. h. die Konzentration Salzsäure nimmt ab. Damit ste der Sauerstoffgehalt im Anod gase; statt des Sauerstoffs t aber mehr oder weniger Kohl dioxyd auf. Da 1 Volumen C aus 1 Vol. O_2 entsteht, letzte aber die gleiche Stromarbeit w die Abscheidung von 2 Vol. Cl_2 fordert, ergibt sich, wenn ein Gasgemenge dem Volumen nach a% Cl_2, b% und c% O_2 enthält, die zur Sauerstoffentwicklung verbrauchte prozentische Stro arbeit s (unter Vernachlässigung anderer Oxydationsprodukte der Kohle) nach 1 $s = a + 2(b + c) : 2(b + c)$, zu

$$s = \frac{100 \cdot 2(b + c)}{a + 2(b + c)} .$$

[1]) M. Leblanc, Zeitschr. phys. Ch. 8, 299 (1891).

[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 1085 und 1086 (1901).

ie für verschiedene Kohlenarten bei allmählich abnehmender Salzsäure-ration so gefundenen Werte der Sauerstoffentwicklung sind durch die in Fig. 99 wiedergegeben. Kurve I stellt zum Vergleich die oben an-ıen, von Haber und Grinberg gefundenen Werte für glattes Platin dar, II bezieht sich auf eine sehr dichte Retortenkohle, Kurve III auf eine viel e und angreifbarere Kunstkohle, und Kurve IV wurde mit einer Kohle ı, welche dem Augenschein nach von vielen größeren und kleineren Hohl- durchsetzt war. Hier ist, wie man sieht, schon eine sehr bedeutende säureentwicklung vorhanden, wenn die Salzsäure in der Umgebung der noch 2-normal ist, und in 1-normaler Salzsäure ist die Kohlensäuremenge n den anderen Kohlen beträchtlich.

ektrolysiert man in analoger Weise eine starke, neutrale Alkalichloridlösung lt durch häufige Neutralisierung des kathodisch entstehenden Alkalis hier utralität tunlichst aufrecht, so beobachtet man z. B. bei den für die II und III benutzten Kohlen bei 78 bis 80° im Verlauf längerer Elektro- bzw. 9 % CO_2 im Anodengase, und daß nach dem Durchgang von 28 Am-ınden die Anodenlauge durch freie Säure 0,046- bzw. 0,32-normal ist, l sie in bezug auf den Chloridgehalt noch etwa 3-normal ist. Der von eorie (S. 364, 370 u. 371) angezeigte Einfluß der Stromdichte und der atur auf den Verlauf der anodischen Sauerstoffentwicklung, also auch auf ;en der anodischen Ansäuerung neutraler Chloridlösungen an Kohlenanoden ırch folgende Versuche[1]) erläutert, bei denen während einer längeren in en beschriebenen Weise durchgeführten Elektrolyse einer starken Chlor-lösung die Versuchsbedingungen mannigfach gewechselt wurden.

nkohle von der gleichen Art wie für Kurve III in Fig. 99				Sehr harte und widerstandsfähige Kunstkohle			
:h er se en	Temperatur in Grad C	Stromstärke in Ampere	% CO_2 im Anodengase[2])	Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Stunden	Temperatur in Grad C	Stromstärke in Ampere	% CO_2 im Anodengase[2])
	20	3,0	4,2	1	84	3,0	5,3
	23	3,0	4,8	2	76	3,0	3,4
	83	3,0	35,9	3	85	3,0	4,3
	81	3,0	27,2	$3^1/_2$	84	3,0	4,4
	—	3,0	24,7	$4^3/_4$	80	1,1	8,4
	79	3,0	21,7	$5^1/_2$	80	1,1	8,6
	83	3,0	25,2	$6^1/_4$	80	6,0	3,2
	82	1,0	74,2				
	83	1,0	74,4				
	84	6,0	13,5				
	81	6,0	12,4				
	18	3,0	2,8				
	19	3,0	4,5				

mehr man also durch hohe anodische Stromdichte die Elektrolyse an ßenfläche der Anode verlegt, und je mehr man durch niedrige Temperatur tentladung der OH' des Wassers ausschließt, mit um so besserer Strom-te und in um so höherer Reinheit gewinnt man das Chlor, um so schwächer Ansäuerung des Elektrolyten an der Anode. Bei gewöhnlicher Temperatur en reichliche Mengen Chloratsauerstoff zugleich mit der Salzsäure, bei Temperatur (80 bis 100°) aber, bei welcher wir auch an Platinanoden bei

Zeitschr. Elektroch. 7, 1089 (1901).
Die Sauerstoffentwicklung war stets ganz gering.

der Salzsäureelektrolyse die Chlorsäurebildung sehr stark vermindert sahen, sie an Kohlenanoden meist verschwindend klein.

Erinnert sei hier daran, daß Salzsäurebildung an Kohlen auch eintreten wenn diese zu stark bituminös oder etwa durch Paraffin usf. ihrer Porosität raubt sind. Solange das kathodische Alkali von der Anodenlauge fern muß diese durch die Chlorierung solcher wasserstoffhaltigen Verbindungen werden, und zwar ohne entsprechende anodische Sauerstoffentwicklung, wie wir sahen (S. 372), bei freier Vermischung von Kathoden- und An lösung eine anfangs neutrale Chloridlösung durch jenen Vorgang alkalisch

b) Allgemeine Gesichtspunkte für die elektrolytische Darstellung Chlor und Alkalihydrat.

Durch Elektrolyse kann man Chlor ohne weiteres sowohl aus der Salz wie auch aus den Lösungen von Metallchloriden gewinnen. Letzteres wird, oben gezeigt, z. B. bei der Gewinnung von Nickel oder Zink aus ihren Chl lösungen technisch betrieben, das Chlor dann aber häufig zur Aufschlie neuen Ausgangsmaterials verwendet. Salzsäure wird zurzeit technisch nicht el trolysiert[1]), weil das einzige hierbei an der Kathode entstehende Produkt, Wasserstoff, keinerlei ausgedehnte Verwendung findet, also seinerseits die Elek lyse nicht bezahlt macht, während die wässerige Lösung der Alkalichloride mittelbar bei der Elektrolyse außer dem Chlor die für die ganze chemis Industrie überaus wichtigen Alkalihydrate liefert.

Damit dies geschehen kann, muß die Elektrolyse der Alkalichloridlösun so geleitet werden, daß die kathodischen Produkte von den anodisch möglichst getrennt bleiben. Man darf dabei nicht vergessen, daß es erster Linie der gasförmige Wasserstoff ist, welcher das an der Kathode zugl mit ihm entstehende Alkali sehr schnell mit anderen von ihm berührten Te des Elektrolyten vermischt. Es sind wesentlich drei Wege, auf denen man bis technisch das genannte Problem durchgeführt hat:

1. Man umschließt den Anodenraum und trennt ihn vom Kathodenraum durch ein poröses Diaphragma, Diaphragmenverfahren.

2. Man ordnet die Elektroden so an, daß eine nichtleitende, nicht porö Scheidewand die gegenseitige Vermischung von Kathoden- und Anodenlaugen ver hindert, während die von den Elektrodengasen nicht getroffenen Flüssigkeits schichten frei miteinander in Verbindung stehen. Von den vielerlei nach diesen Grundsatz denkbaren Konstruktionen benutzt die Technik bisher nur die al Glockenverfahren bezeichnete Ausführungsform.

3. Man vermeidet überhaupt das Entstehen von Alkalihydrat und Wasserstof an der Kathode, indem man als Material für diese Quecksilber anwendet, un zersetzt das an der Kathode entstandene Alkalimetallamalgam außerhalb de eigentlichen Zelle durch Wasser, unter Rückgewinnung des Quecksilbers un Bildung von Alkalihydrat; Quecksilberverfahren.

Nach diesen verschiedenen Verfahren gewinnt man verhältnismäßig einfac aus Alkalichloriden gleichzeitig Alkalihydrat und Chlor, welch letzteres man durc Überführung in Chlorkalk oder durch Verflüssigung transportfähig macht. Vo Einführung der Elektrolyse wurden diese wichtigen Erzeugnisse der chemische Großindustrie auf verhältnismäßig umständlichen Wegen rein chemisch dargestell die Alkalihydrate vor allem stets erst durch die Kaustizierung zunächst bereitete Karbonate. Man hat daher geglaubt, daß die Elektrolyse sehr bald die ältere Gewinnungsarten von Alkali und Chlor verdrängen würde. Dies ist aber bishe

[1]) Versuche, die Salzsäure zur elektrolytischen Chlordarstellung zu benutzen s. F. Oette Zeitschr. Elektroch. 2. 57 (1895); G. v. Knorre und M. Pückert, D. R. P. 83565 (1895).

eise eingetreten und wird sich in der nächsten Zukunft kaum wesentlich estalten als bisher.

groß der Vorteil nämlich ist, welchen die Elektrolyse durch die Möglicht, gleichzeitig Chlor und Alkali darzustellen, so liegt hierin doch zugleich e Nachteil, daß man diese beiden Produkte hierbei stets in äquivalenter ewinnen muß. Die Verwendungs- und Absatzgebiete beider sind aber chieden, und zwar verbraucht die Technik viel weniger Chlor als Alkali. früher der Chlorkalk als Nebenprodukt beim Leblancschen Sodaverfahren dabei gewonnenen Salzsäure in dem je nach den Marktverhältnissen er- Umfange hergestellt wurde, und zwar vor Eintritt der Elektrolyse in den erb etwa 1 Tonne desselben neben 2 bis 3 Tonnen Soda, so müßten, e Alkalibereitung, und zwar auch die der kohlensauren Alkalien, allein Wege der Elektrolyse geschehen, auf die gleiche Menge Soda etwa n Chlorkalk bereitet werden. Für so große Mengen desselben aber besteht eine Verwendung.

haben sich daher die Verhältnisse so entwickelt, daß die Elektrolyse den größten Teil der von der Industrie verlangten Chlorproduktion bestreitet dieser entsprechende Alkalimenge liefert. Diese deckt noch nicht völlig kaustischem Alkali vom Markt geforderten Mengen. Das Bestreben der tisch arbeitenden Fabriken, in immer vollständigerem Maße die Bedürfnisse istrie nach kaustischem Alkali ihrerseits zu befriedigen, hat zurzeit schon erproduktion an Chlorkalk herbeigeführt, welche zunächst die weitere ung der elektrolytischen Betriebe zurückhält und diese nötigt, nach neuen lungsgebieten ihres Chlors, wie z. B. der Chlorierung organischer Stoffe, n zu halten. Welchen Umfang die Verwendung des Chlors in der tech- organisch-chemischen Synthese besitzt, erläutert die Tatsache, daß in der EN ANILIN- & SODAFABRIK eine mit 4000 Pferdestärken arbeitende Anlage ornatriumelektrolyse nach dem Diaphragmenprozeß in Betrieb ist, deren oduktion zum größten Teil zur Erzeugung der für die Herstellung künstlichen erforderlichen Mengen von Monochloressigsäure und Natriumhypochlorit wird. Endlich wird ein recht beträchtlicher und stetig zunehmender s elektrolytisch erzeugten Chlors nach sorgfältiger Trocknung verflüssigt[1]) langt in eisernen Flaschen zum Transport, um den Chlorbedarf kleinerer n zu decken.

aß man etwa auch die Soda aus elektrolytisch erhaltenem Natron ökoh bereiten könnte, ist wohl ausgeschlossen, da der Ammoniaksodaprozeß Verbindung in sehr rationeller und billiger Weise herzustellen gestattet. nmoniaksoda ist — wenigstens in Deutschland — auch die einzige Quelle znatron außer der Elektrolyse. Der ältere Leblanc-Prozeß aber, nach m noch 1895 auch in Deutschland und Österreich mehrere der bedeutendsten arbeiteten, ist heute — mit Ausnahme einiger großen englischen Fabriken z aufgegeben, da der besondere Vorzug, daß er das Natrium des Kochsalzes kali lieferte, daß aber dessen Chlorgehalt in Gestalt von Salzsäure ge- n und aus dieser leicht in freiem Zustande abgeschieden werden konnte, der Elektrolyse viel einfacher und günstiger erreicht wird, zumal diese es kohlensauren das wertvollere kaustische Alkali unmittelbar gewinnen läßt.

as Kalihydrat wurde früher durch Kaustizierung von Kaliumkarbonat her- t. Da aber gerade dessen Herstellung aus Chlorkalium mancherlei Schwierig- bietet, so war es zunächst die Herstellung von Ätzkali, welche von der lyse vollständig in die Hand genommen wurde. Eine gegebene Strom- liefert mehr kg Ätzkali als Ätznatron, an Spannung braucht die Herstellung

---

[1]) Über das hierbei jetzt meist benutzte, von der BADISCHEN ANILIN- & SODAFABRIK aus- te und im größten Maßstabe durchgeführte Verfahren vgl. D. R. P. 50329 (1888).

beider etwa den gleichen Betrag; es bedarf daher eine bestimmte Gewichts Ätzkali zu ihrer elektrolytischen Darstellung eines kleineren Betrages an elektr Energie als die gleiche Menge Ätznatron. Da Deutschland ja allein im großer Kalilager ist, hat sich hier am frühesten das technische Interesse der bildung der elektrolytischen Chlor- und Alkalibereitung zugewandt und hat dieses Problem seine erste technische Lösung gefunden. Die weitere Entwick der Verfahren hat aber sehr bald gezeigt, daß auch die Darstellung von Ätznat sehr wohl ökonomisch möglich ist, sofern für das gleichzeitig erhaltene C genügende Verwendung besteht. Zurzeit gelangen schon sehr beträchtliche Me elektrolytisch gewonnenen Ätznatrons auf den Markt, wenngleich der größere desselben noch für absehbare Zeit durch Kaustizieren von Ammoniaksoda gestellt werden dürfte.

Als drittes Hauptprodukt liefert die Elektrolyse der Alkalichloride Chlor und Alkalihydrat stets Wasserstoff, dessen Menge im allgemeinen der gewandten Strommenge entspricht. Eine größere Anzahl von Werken läßt noch den Wasserstoff unbenutzt in die Atmosphäre entweichen. Würde er offenen Gefäßen sich frei entwickeln, so würde er große Mengen alkalischer Chl lösung in feinsten Tröpfchen überall in die Umgebung der Bäder verspri Man pflegt daher auch die Kathodenräume der Bäder abzudecken und den Wa stoff aus wenigen Rohren austreten zu lassen, wodurch der genannte Übelst sehr vermindert wird. Es ist nun auch leicht, den Wasserstoff durch Rohrleitu an Stellen zu führen, wo er Verwendung findet. Größere Fabriken führen ihren eigenen Leuchtgasanstalten zu und benutzen ihn als Brenngas in Laboratorien. An anderen Stellen wird er verdichtet, um im komprimiert Zustande, z. B. zur Füllung von Luftballons (S. 191), zu dienen. In sehr ei artiger Weise findet der bei der Alkaligewinnung frei werdende Wasserstoff dem oben (S. 328) beschriebenen Verfahren von C. F. Boehringer & Sö unmittelbar an der Kathode Verwendung, indem er, wenn diese aus Kupfer steht, zur Reduktion aromatischer Nitroverbindungen dient.

Die Elektrolyse wässeriger Chloridlösungen liefert stets mehr oder weni verdünnte wässerige Lösungen von Alkalihydraten, und diese bedürfen immer d Eindampfens, also des Dampfes. Hier liegt also eine Fabrikation vor, welch durchaus nicht allein auf billige Wasserkräfte angewiesen ist, sondern auch billigen Kohlen erfolgreich arbeiten kann (S. 34). In der Tat wird die elektro lytische Darstellung von Alkali und Chlor heute vielfach fern von großen Wasser kräften an Orten, wo billige Kohlen zur Verfügung stehen, mit gutem Erfolg betrieben.

Die Ausgangsmaterialien für die technische Alkalichloridelektrolyse sind das wesentlich aus Karnallit gewonnene Chlorkalium und das in Gestalt von natürlich vorkommendem Steinsalz oder in natürlichen Salzsolen zur Verwendung gelangende Chlornatrium.

Das Chlorkalium wird in sehr verschiedenem Reinheitsgrade von 80 bis 99 % KCl in den Handel gebracht. Die Hauptverunreinigung ist Chlornatrium Dieses würde bei der Elektrolyse dem Kalihydrat einen gewissen Gehalt an Natronhydrat erteilen. Da aber die Hauptmenge des Kalihydrats zur Bereitung der Kaliseife, der Schmierseife, dient, und diese schon bei einem Gehalt von 2 % an Natronhydrat im Kalihydrat körnige Ausscheidungen von Natronseifen bekommt, wendet man zweckmäßig tunlichst reines Chlorkalium an. Das tat sächlich zur Elektrolyse benutzte Chlorkalium darf höchstens 1 % $NaCl$ enthalten enthält aber in Wirklichkeit[1]) nur etwa 0,6 % $NaCl$, manchmal wohl auch noc etwas weniger. Als weitere uud zwar hier sehr beachtenswerte Verunreinigun des Chlorkaliums kommt ein kleiner Gehalt von Sulfaten in Frage, ferner gering

[1]) Nach gütiger Privatmitteilung von Herrn Professor Dr. Precht, Neu-Staßfurt.

ı Calcium und Magnesium. Der SO_4-Gehalt des Chlorkaliums dürfte 4 % betragen.

den Grad der Reinheit des natürlichen Steinsalzes geben folgende ›n Staßfurter Steinsalz Auskunft:

NaCl	*MgCl₂*	*CaSO₄*	*MgSO₄*	*CaCl₂*
99,73	Spur	0,27	—	Spur
98,55	—	1,49	0,23	—
98,42	0,24	0,99	—	0,53

:len Stellen treten Salzsolen zutage, welche meist nur verdünnt sind, 3 % *NaCl* enthaltend, und dann durch Gradieren konzentriert werden, lten so stark sind, daß sie ohne weiteres zur Elektrolyse sich eignen. ›nnte z. B. von der Reichenhaller Edelsole gelten, welche 22,44 % *NaCl*, Cl_2 und 0,42 % $CaSO_4$ enthält, tatsächlich aber nicht elektrolytisch wird. Sehr oft enthalten die Solen erheblich größere Mengen Calcium-siumsalze als diese im Verhältnis zum Chlornatrium, dann dürften sie ich zu erörternden Gründen kaum für elektrolytische Zwecke verwendbar 'elche von natürlichen Solen wohl nur die reinsten erfolgreiche Ver-ıden können.

lektrolyse verlangt sehr reine Lösungen der Alkalichloride. Würden cheinbar unwesentlichen Mengen von Sulfaten, wie sie das Chlor-hält, in die Zersetzungszellen mit übergehen, so würde sich bald, da, :h sehen werden, die Salze im Betriebe immer nur teilweise umgewandelt ın wieder ergänzt werden, das Sulfat in den der Elektrolyse unter-alzlösungen immer mehr anreichern. Das aber würde sehr bald eine ährdung der Anodenkohlen zur Folge haben. Das SO_4'' wandert mit die Poren der Kohle ein. Hier wird Cl' entladen zu freiem Chlor, :ntweicht, daneben entwickelt sich auch Sauerstoff und hinterläßt $H^{\cdot}$, t SO_4'' freie Schwefelsäure bilden. Durch weiteres Einwandern der SO_4'' nmer mehr freie Schwefelsäure in der Kohle, die Lösung in der Kohle er besser leitend. Dadurch wird das Eindringen des Stromes in die Kohle und die Bevorzugung der in ihnen vorhandenen Lösung für die : begünstigt. An dieser beteiligen sich dann immer mehr SO_4'', und :niger die stets in verhältnismäßig kleiner Menge in den Poren der rweilenden Cl', die anodische Sauerstoffentwicklung wird sehr lebhaft ört sehr bald auch die besten Anodenkohlen. Da durch die Elektro-SO_4'' aus den Poren der Kohle nicht verschwinden, sondern sie sich ı Zuwanderung immer anreichern, so können schon kleine SO_4''-Mengen ıgegebenen Richtung sehr schädlich wirken, und sie sind daher stets vor rolyse aus den Lösungen des frischen Salzes zu entfernen. Das geschieht ıen Zusatz von Chlorbaryum; erst nach dem Absetzen des gefällten lfats gelangen die Chlorkaliumlösungen zur Elektrolyse.

Chlornatrium enthält neben Sulfaten stets nicht ganz unerhebliche von Calcium- und Magnesiumsalzen. Würden diese zur Elektrolyse so würden entweder alsbald oder nach kurzer Anreicherung dieser den dem Betriebe unterworfenen Salzen Kalk- und Magnesiahydrat in tenen Alkalilauge sich abscheiden. Ein gewisser Teil des Stromes würde t des gewünschten Natriumhydrats diese wertlosen Stoffe liefern. Man er diese vor der Elektrolyse aus den derselben zuzuführenden Salzen r Weise abscheiden. Dies geschieht durch Sodazusatz zur Lösung des worauf mit Chlorbaryum das Sulfat zu entfernen ist. Erst so gereinigte 'elangen zur Elektrolyse. Es liegt auf der Hand, daß je reineres Stein-je reinere Salzsole von der Natur zur Verfügung gestellt wird, um so und billiger der Betrieb zu gestalten ist.

c) Das Diaphragmenverfahren.

α) Allgemeines. Die Möglichkeit, bei Trennung von Anoden- und Kath raum durch ein Diaphragma, durch Elektrolyse von Chlornatriumlösung die H produkte des Leblanc-Prozesses, Soda und Chlor herzustellen, wies W. Hempel[1] durch Versuche im kleinen nach. Inzwischen war aber die Industrie ber lebhafter Tätigkeit, diese Elektrolyse technisch durchzuführen. Im Jahre schon hatte die Firma Matthes & Weber in Duisburg das für die Durchf des Diaphragmenverfahrens grundlegende Problem der Herstellung eines für beabsichtigten Zweck chemisch und mechanisch dauerhaften Diaphragmas gel indem sie einen Weg fand, aus dem gegen Alkali und Chlor chemisch widerstandsfähigen Portlandzement sehr feste Diaphragmen von guter Po herzustellen. Mit Hilfe derselben wurde dann unter Leitung von Stroof in G heim das Diaphragmenverfahren in fünfjährigen Versuchen so durchgebildet, 1890 die erste größere Anlage zur elektrolytischen Gewinnung von Alkali Chlor in Betrieb gesetzt werden konnte[3]. Das Verfahren hat sich dauernd währt und ist allmählich an verschiedenen anderen Orten eingeführt wo Die zu seiner Durchführung 1895 gegründete Gesellschaft Griesheim-Elek betreibt große Werke in Griesheim, Rheinfelden und Bitterfeld, welche Schätzung nach insgesamt mit gewiß 5000 bis 6000 Pferdestärken Alkali Chlor produzieren, und ihr Verfahren bei anderen Fabriken, z. B. der Badis Anilin- & Sodafabrik u. a. im großen Maßstabe eingeführt haben. Man kaum zu hoch greifen, wenn man annimmt, daß in Deutschland insgesamt 1 Pferdestärken auf dieses Verfahren verwendet werden.

In Frankreich ist ein von dem Griesheimer in mancher konstruk Hinsicht abweichendes Verfahren von Outhenin, Chalandres fils & Co. Colas & Gérard[4]) ausgearbeitet worden, nach welchem einige größere, an W kräften aber fern von Kohlen gelegene Werke der Schweiz und Savoyens Zeitlang gearbeitet haben, allem Anschein nach aber ohne dauernden ökonomi Erfolg, da sie ihren Betrieb wieder eingestellt haben.

Nach einem besonderen Verfahren von Hargreaves & Bird wird der D phragmenprozeß in kleinerem Umfange in England seit kurzem ausgeführt. anfangs vorhandenen Schwierigkeiten scheinen seit 1901 überwunden, seit wel Zeit die Electrolytic Alkali Co. in Middlewich, Cheshire, das genannte V fahren mit etwa 700 Pferdestärken betreibt[5].

In sehr erheblichem Umfange wird der Diaphragmenprozeß auch in No amerika durchgeführt, wo wesentlich die poröse Asbestdiaphragmen benutzend Arbeitsweisen von Carmichael[6], Le Sueur[7] und Mc. Donald[8] im Gebra sind. Insbesondere wird hier dieser Prozeß von sehr großen Zellstoff- und Pap fabriken betrieben, welche allerdings dabei ausschließlichen Wert auf das C legen, und dieses zur Gewinnung von Bleichlauge durch entgegenrieselnde K milch leiten (vgl. S. 373), während das an der Kathode gewonnene Alkali vielf in die Flußläufe abgehen gelassen wird[9]. Eine derartige Arbeitsweise ist nur d möglich, wo natürlich vorkommende Salzsole ein nahezu kostenlos zu erhaltend Ausgangsmaterial liefert, und in wenig bewohnten Gegenden eine derartige Ve unreinigung der Flüsse noch erträglich ist.

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 22. 2475 (1889).
[2] D. R. P. 34888 (1886).
[3] G. Lunge, Zeitschr. angew. Ch. 1896, 519.
[4] Zeitschr. Elektroch. 7, 843 (1901).
[5] Bernd, Zeitschr. Elektr. 8, 213 (1902).
[6] Americ. Pat. 518710; Zeitschr. Elektoch. 1, 213 (1894).
[7] Zeitschr. Elektroch. 1, 140 (1894); 4, 215 (1897); 5, 29 (1898).
[8] Vgl. L. Rostosky, Zeitschr. Elektroch. 11, 22 (1905).
[9] Vgl. F. Haber, Zeitschr. Elektroch. 9, 366 (1903).

Theoretische Grundzüge des Diaphragmenverfahrens mit em Elektrolyten. Das Diaphragmenverfahren ist seiner Natur nach egrenztem Umfange eine Lösung des Problems der Alkalichloridelektrolyse rennten Elektrodenprodukten. Denn wenn auch das Diaphragma eine ie Scheidung von Anoden- und Kathodenraum herbeiführt, so muß es gleich porös sein, damit der in seinen Poren vorhandene Elektrolyt den lurch das Diaphragma hindurchzuleiten vermag. Würde nun das im nabteil entstehende Alkali gar nicht an der Stromleitung teilnehmen, so es sich hier so gut wie ohne Verlust ansammeln. Tatsächlich ist das s in der Lösung sich ansammelnden Alkalis durch seine große Wanderungs- idigkeit aber in hervorragendem Maße zum Transport negativer Ladungen : es wird daher einen mehr oder weniger bedeutenden Teil des Trans- les Stromes vom Kathoden- in den Anodenabteil übernehmen und damit schwinden. Dadurch aber muß die Stromausbeute an Alkali sich ver- . Da das in den Anodenraum eindringende OH' hier Chlor verbraucht, :h die Ausbeute an diesem verkleinert.

Die Stromausbeute an Alkali[1]). Zwei Elektrolyte beteiligen sich an der Überführung einer bestimmten Elektrizitätsmenge im Verhältnis :ifischen Leitfähigkeiten, welche sie in der Lösung besitzen. Bei zwei so ektrolytisch dissoziierten Stoffen, wie es die Chloride und Hydrate von tallen sind, wird die gegenseitige Beeinflussung ihrer Dissoziation eine gleichartige sein, daß wir das Verhältnis der Leitvermögen in der ge- ı Lösung annähernd gleich dem Verhältnis derjenigen Leitfähigkeiten setzen welche einerseits das Chlorid, andererseits das Hydrat geben würden, les für sich in der gleichen Konzentration wie in der gemischten Lösung :n wäre. Sei ursprünglich, ehe Alkali an das Diaphragma gelangt, zur rung einer gewissen Elektrizitätsmenge durch einen dem Diaphragma n Querschnitt 1 Äquivalent Alkalichlorid notwendig, so werden, wenn em Chlorid am Diaphragma sich beimischt, x Äquivalente desselben an müberleitung in das Diaphragma teilnehmen, und ebensoviel Äquivalenten diese Tätigkeit abnehmen, so daß von diesem noch $(1 - x)$ Äquivalente besorgen. Ist $\varkappa_1$ das spezifische Leitvermögen, welches das Chlorid auf- ürde, wenn es unter sonst gleichen Bedingungen allein in der Lösung wäre, die entsprechende Größe für das Hydroxyd, so ist sehr angenähert das verhältnis

$$\frac{1-x}{x} = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \frac{c_1\,\gamma_1\,\Lambda_{\infty_1}}{c_2\,\gamma_2\,\Lambda_{\infty_2}},$$

die Konzentration, γ_1 den Dissoziationsgrad und Λ_{∞_1} das maximale mole- Leitvermögen des Chlorids und die Werte mit dem Zeichen $_2$ die ent- iden Größen für das Hydroxyd bedeuten. Es ergibt sich:

$$x = \frac{1}{1 + \frac{c_1\,\gamma_1\,\Lambda_{\infty_1}}{c_2\,\gamma_2\,\Lambda_{\infty_2}}}.$$

der Zeit, in welcher an der Kathode ein Äquivalent Alkali entsteht, wandern, ınn zunächst nur das Chlorid die Stromleitung durch das Diaphragma über- nur n Äquivalente Chlorion aus dem Kathodenraum fort, wenn n die Über- zahl des Chlorions in dem betreffenden Chloride ist, und $(1-n)$ Alkali- n wandern vom Anodenraume her ein, und geben zusammen mit den ı n Chlorionen verlassenen Alkali-Kationen das eine Äquivalent derselben, zusammen mit den an der Kathode aufgetretenen OH' das Hydroxyd

F. Foerster und F. Jorre, Zeitschr. anorg. Ch. 23, 158 (1899).

ausmacht. Da nun auf ein Äquivalent entstehendes Alkalihydrat nur n Ä[illegible] valente Chlorid verschwinden, nimmt das Alkali schneller im Kathodenraum als das Chlorid ab. Andererseits ist ja Λ_{∞_2} sehr erheblich größer als Λ_{∞_1} (S. [illegible] d. h. in dem Bruch $\frac{c_1 \gamma_1 \Lambda_{\infty_1}}{c_2 \gamma_2 \Lambda_{\infty_2}}$ wächst im Verlauf der Elektrolyse der Ne[illegible] sehr viel schneller als der Zähler abnimmt. Der Wert des Bruches wird gleichen Maße kleiner, also derjenige von x immer größer, d. h. der Anteil Hydroxyds an der Stromüberführung in das Diaphragma hinein nimmt sc[illegible] zu mit der Konzentration des Hydroxyds. Dadurch aber wird die Stromausb[illegible] an Alkali in immer stärkerem Maße vermindert, je konzentrierter durch Elektrolyse das Alkali im Kathodenraume wird.

Würde die Stromleitung allein durch das Hydroxyd erfolgen, so wür[illegible] wenn n' die Überführungszahl des Hydroxyds ist, in der Zeit, in welcher Äquivalent Hydroxyd an der Kathode entsteht, n' Äquivalente Hydroxyd d[illegible] das Diaphragma auswandern, und die Stromausbeute A in dieser Zeit wäre:

$$(\eta) \qquad A = 1 - n' \quad .$$

Wenn nun statt eines Äquivalentes Alkali an der Stromleitung nur der Br[illegible] teil x teilnimmt in der Zeit, in welcher 1 Äquivalent Alkali entsteht, so in dieser Zeit die Stromausbeute

$$(\vartheta) \qquad A = 1 - x n' \quad .$$

Setzt man hier den oben gefundenen Wert von x ein, nimmt in erster näherung $\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 1$ an, und bezeichnet das für gegebene Temperatur konst[illegible] Verhältnis $\frac{\Lambda_{\infty_1}}{\Lambda_{\infty_2}}$ mit a, so erhält man

$$(\iota) \qquad A = 1 - \frac{n'}{1 + a \cdot \frac{c_1}{c_2}}$$

als die Stromausbeute in dem Augenblick, in welchem am Diaphragma d[illegible] Konzentrationsverhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ herrscht. Da hierin c_1 wie wir sahen, sich verhä[illegible] nismäßig viel weniger ändert als c_2, und noch dazu in einem allein durch d[illegible] Änderung von c_2 bestimmten Maße, so ist die in jedem Augenblicke der Ele[illegible] trolyse herrschende Stromausbeute wesentlich eine Funktion der in eben diesem Augenblicke herrschenden Alkalikonzentration.

Wie die Stromausbeute bei allmählich zunehmender Alkalikonzentration sich ändert, und welche Abnahme gleichzeitig der Chloridgehalt des Elektrolyten er[illegible] fährt, zeigt der Verlauf folgender Elektrolyse [1]), bei welcher 700 ccm einer 140 g KCl enthaltenden Kathodenlösung gegenüber 500 ccm die gleiche Chlor[illegible] kaliummenge enthaltender Anodenlösung mit einem Pukallschen Tondiaphragma und einer Platinanode bei 5 Ampere (d. h. 0,016 Amp/qcm Diaphragmenfläche) elektrolysiert wurden. Aus der am Ende jedes Zeitabschnittes gefundenen Chlorid- (c_1) und Alkalikonzentration (c_2) wurde die in diesem Augenblick herrschende Stromausbeute nach Formel (ι) berechnet.

Der zeitliche Verlauf der Stromausbeute an Alkali bei diesem Versuch ist durch die Kurve CD in Fig. 100 angegeben. Die mittlere Stromausbeute über die gesamte Versuchszeit ist durch das Verhältnis der Flächen $CDGF$ und $CEGF$ bestimmt, und kann aus dem Gewichtsverhältnis zweier gleich dicker

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. 23, 193.

chnitt des Versuchs	Entstandene Alkalimenge in g	Im Kupfercoulometer gleichzeitig vom Strom niedergeschlagenes *Cu* in g	Mittlere Stromausbeute in dem betreffenden Zeitabschnitt	c_1	c_2	*A* ber. in % für das Ende des Zeitabschnittes
				in Grammäquivalent in 100 ccm		
sten 2 Stunden	17,78	11,47	88,06	0,2382	0,0418	81,3
eiten 2 Stunden	14,29	11,71	69,30	0,2224	0,0754	70,4
itten 2 Stunden	13,60	11,61	66,50	0,2096	0,1071	62,6
rten 2 Stunden	11,11	11,85	58,02	0,2066	0,1331	55,0

tücke von der Größe dieser Flächen ermittelt werden. In obigem Falle so aus den für A berechneten Werten efunden, während der Versuch eine Geomausbeute von 69% ergab.

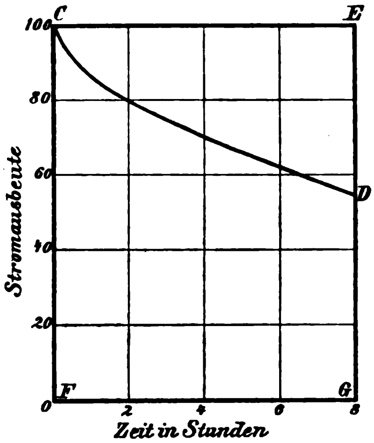


Fig. 100.

echnerisch kann man das gleiche erreichen, nan die die Beziehung von A und c_2 darle Formel auf eine integrierbare Gestalt und dann das bestimmte Integral dieser n innerhalb gewisser Grenzwerte von c_2 lt. Ph. Guye [1]) hat dieses Problem gend zwar zunächst für einen während der lyse konstanten Chloridgehalt, also für te Chloridlösung. Dann läßt sich, wie h Probieren gefunden hat, die Beziehung n A und c_2 auf die Form

$$A = \frac{1}{(1 + bc_2)^{\frac{1}{3}}}$$

, wo b eine allein von der Temperatur Natur des Chlorids abhängige Konstante ist. Sei nun in irgend einem inen Zeitabschnitt die in die Lösung tretende Strommenge dF, so ist, iber diese sehr kurze Zeit die Stromausbeute konstant setzen dürfen und theoretisch 1 Grammäquivalent und bei der Stromausbeute A nur A quivalente Alkali erzeugt, die vom Strom in dieser Zeit gelieferte Alkali-$\cdot dF$. Ist das Volumen der Lösung $= V$, und dc_2 die Konzentrationsing des Alkalis in der gedachten Zeit, so ist:

$$A \cdot dF = V dc_2$$

$$dF = V(1 + bc_2)^{\frac{1}{3}} dc_2 \quad ,$$

lurch Integration zwischen den Werten c_2' und c_2'' folgt:

$$m\,F = V\left[\frac{3}{4}\cdot\frac{1}{a}(1 + bc_2'')^{\frac{4}{3}} - \frac{3}{4}\cdot\frac{1}{a}(1 + bc_2')^{\frac{4}{3}}\right] \quad .$$

se Formel gibt entweder an, wieviel (m) mal 96 540 Coulombs aufn sind, um im Volumen V von der Alkalikonzentration c_2' zu c_2'' zu geder welche Alkalikonzentration zu erreichen ist, wenn man die Elektrizitäts-

---

ourn. de Chim. Phys. 1, 121, 212 (1903).

menge mF einer Lösung vom Anfangswert der Alkalikonzentration c_2' zu
Ist dieser = Null, so wird

$$(\xi) \qquad mF = V\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{a}\left[(1 + bc_2'')^{\frac{4}{3}} - 1\right] \ .$$

Um auch die mittlere Stromausbeute unter den gemachten Voraussetzu zu finden, wollen wir die Kurve CD in Fig. 100 als der Beziehung der St ausbeute zur fortschreitenden Alkalikonzentration entsprechend betrachten, daß sie wie dort die Beziehungen jener zur Zeit darstelle, mit der ja die Al konzentration fortschreitet. Dann ist mit Rücksicht auf Formel $\varkappa$ die Fl $CDGF$ allgemein gegeben durch das Integral

$$\int \frac{dc_2}{(1 + bc_2)^{\frac{1}{3}}} \ ,$$

während $CEGF = 1 \cdot c_2'''$ ist, wenn die theoretische Ausbeute = 1 gesetzt und c_2''' die ganze Alkalizunahme bezeichnet. Sei die Konzentration anf wieder c_2' und am Ende der Elektrolyse c_2'', also $c_2''' = c_2'' - c_2'$, so wird die mittl Stromausbeute A_m, also das Flächenverhältnis $\frac{CDGF}{CEGF}$.

$$(o) \qquad A_m = \frac{1}{c_2'' - c_2'} \int_{c_2'}^{c_2''} \frac{dc_2}{(1 + bc_2)^{\frac{1}{3}}} = \frac{1}{c_2'' - c_2'} \cdot \frac{3}{2b}\left[(1 + bc_2'')^{\frac{2}{3}} - (1 + bc_2')^{\frac{2}{3}}\right] \ .$$

Ist die Anfangskonzentration $c_2' = 0$, so wird:

$$(\pi) \qquad A_m = \frac{3}{2bc_2''}\left[(1 + bc_2'')^{\frac{2}{3}} - 1\right] \ .$$

Diese Formeln finden ihre Bestätigung durch folgende Versuchsreihe, welcher 275 Liter einer gesättigt gehaltenen Chlornatriumlösung bei 50° 1150 Ampere elektrolysiert wurden; der Elektrolyt enthielt anfangs schon 26 $NaOH$ in 1 Liter. Für die Konstante b fand GUYE den Wert 2,50 [1]. D kann man leicht nach Formel (ν) die mit bestimmten Strommengen, also n bestimmten Zeiten, zu erwartenden Alkalimengen vorausberechnen, oder n Formel (o) die mittlere Stromausbeute finden, mit welcher eine gewünschte Me Natronhydrat darzustellen ist. Es ergab sich:

Zeit in Stunden.	c_2 gef.	= g $NaOH$ in 1 Liter.	c_2 ber.	= g $NaOH$ in 1 l
0	0,653	26,1	—	—
6,8	1,29	51,6	1,35	54,0
13,8	1,94	77,4	1,99	79,6
21,5	2,58	103	2,62	104,8
29,6	3,22	129	3,24	129,6

A_m = 56% gefunden und 57% berechnet.

Aus Formel (ξ) folgt, daß zur Erzielung einer bestimmten Alkalikonzentra in gegebener Chloridlösung nur die Strommenge bestimmend ist, daß man frei über die Stromstärke bzw. die Zeitdauer einer Operation verfügen k Das ist nun zwar innerhalb ziemlich weiter Grenzen bewahrheitet worden, aber doch nicht allgemein zu. Der Grund hierfür liegt darin, daß außer bisher betrachteten, die Alkaliausbeute hauptsächlich bestimmenden Wanderu verhältnissen der OH' und Cl' noch einige Nebenumstände hinzukom welche auf die Stromausbeute Einfluß haben.

[1]) Der Weg, b zu finden, ist von GUYE noch nicht genau mitgeteilt, auch nicht V von b für andere Bedingungen.

) Außer der Auswanderung von OH'-Ionen unter der Wirkung des Potential- les in der Strombahn findet nämlich auch ein freiwilliges Eindiffundieren OH' in das Diaphragma infolge des Konzentrationsgefälles der OH' zwischen len Seiten des Diaphragmas statt. Die hierauf beruhenden OH'-Verluste l bedingt durch die Dicke des Diaphragmas und den von der Durchlässigkeit Diaphragmas bestimmten Diffusionsquerschnitt, ferner von der Alkalikonzen- ion im Kathodenraum, welche, da die OH'-Konzentration im Anodenraum tisch = Null gesetzt werden kann, das wirksame Konzentrationsgefälle gibt, endlich von der Zeit und von der Temperatur, durch deren Steigerung alle sionsvorgänge sehr beschleunigt werden. Ein Bild von der Größe der hier- ch möglichen Verluste zeigen folgende Versuche von A. TARDY[1]. Bei diesen en bei 50° zwei gleich große, mit etwa 25prozentiger $NaCl$-Lösung gefüllte l nur durch eine senkrecht stehende Pukallsche Platte getrennte Gefäße neben- nder angeordnet, von denen das eine (G_1) von vornherein Alkali enthielt, das lere (G_2) davon frei war. In beiden wurde die Lösung dauernd bewegt.

Dia-phragma	Größe der Diaphragmen-fläche in qcm	Porenvolu-men des Diaphragmas	g $NaOH$ in 1 Liter in G_1 anfangs	in G_2 nach t Tagen	t	Über-diffundierte g $NaOH$
Nr. Ia	57,76	31,4 %	162,11	17,36	1,75	13,02
Nr. Ib	64	29,2	65,89	6,02	2,8	6,32
Nr. II	64	28,3	65,89	3,86	2,64	4,05
				2,99	1,66	3,14
Nr. III	64	28,9	65,89	5,60	2,96	4,20
				3,51	1,68	2,63

Die während einer Elektrolyse freiwillig das Kathodenabteil durch eine be- mmte Diaphragmenfläche verlassende Alkalimenge ist, wie man sieht, nur klein, l leicht kann die in der gleichen Zeit vom Strome auf die gleiche Diaphragmen- che erzeugte Alkalimenge so groß gemacht werden, daß die Diffusionsverluste gegenüber verschwinden. Je kleiner nun die Stromstärke ist, mit welcher n unter sonst gleichen Bedingungen eine gewisse Alkalikonzentration erzeugt, so mehr Zeit haben die Diffusionsverluste, sich zu betätigen, um so kleiner die Stromausbeute. Wurden z. B. 700 ccm einer 20 prozentigen Kalium- loridlösung bis zu einem Alkaligehalt von 9,8 g KOH in 100 ccm einmal mit Ampere, und das andere Mal mit 1 Ampere elektrolysiert, so betrug dort die romausbeute 69,9 %, hier 59,3 %. Es wird offenbar für jedes Diaphragma und r eine bestimmte Temperatur eine Grenze der auf die Diaphragmenfläche be- genen Stromdichte geben, oberhalb deren eine gewisse Alkalität erzielt werden nn, ohne daß die Diffusionsverluste die Stromausbeute merklich beeinflussen.

Hierzu kommt nun noch, daß auch die elektrische Endosmose (vgl. S. 87) s Diaphragma tätig ist, und zumal zu Beginn der Elektrolyse einen Flüssigkeits- rom vom Anoden- zum Kathodenraum veranlaßt, durch welchen der Flüssigkeits- iegel in diesem über den in jenem emporgehoben wird. Hierdurch wird im fang der Elektrolyse die OH'-Auswanderung aus dem Kathodenraum beein- chtigt, später findet unter dem hydrostatischen Überdruck im Kathodenraum uerndes Einströmen nach der Anode, durch die Elektroosmose aber dauerndes strömen in entgegengesetzter Richtung statt, dann dürften diese Erscheinungen n Gang der Elektrolyse nur noch wenig beeinflussen.

Halten wir die Stromstärke so, daß am Diaphragma die Stromdichte nicht klein ist, so vereinfacht sich die Betrachtung dieser verwickelten Erscheinungen hr, da alsdann die alleinige Berücksichtigung der rechnerisch zu verfolgenden

[1] Dissertation Genf 1904, S. 42.

Ionenwanderungsvorgänge zu guter Annäherung an die Wirklichkeit füh auch die Technik stets das Bestreben hat, einen gegebenen Apparat lichst hoher Stromstärke zu betreiben, so darf man die oben gegebene benutzen, um die gerade für den technischen Betrieb wichtigsten Eigen Diaphragmenverfahrens aus ihnen abzuleiten.

Formel (ι) zeigt, daß Alkalihydrat in etwas höherer Konzentration Diaphragmenverfahren mit einigermaßen guter Stromausbeute nur in eines Überschusses an Chlorid gewonnen werden kann, und daß weder hohe Alkalikonzentration noch eine weitgehende Überführung des C Alkali möglich ist, soll die Stromausnutzung nicht gar zu klein wer(wird daher als Produkt der Elektrolyse stets eine in bezug auf Alkal dünnte, noch ziemlich chloridreiche Lauge erhalten, welche durch E auf auskristallisierendes Chlorid und konzentrierte Alkalilösung zu vera Die Ökonomie des Verfahrens beruht also, wie schon oben erwähnt, n auf den Preisen der elektrischen Energie, sondern ebensosehr auch Kosten der Verdampfung.

Bedenkt man nun, daß um eine 5 % Alkali enthaltende Lösung : zentiger Lauge zu konzentrieren, etwa 900 ccm Wasser aus 1 Liter ab: sind, bei 10 prozentiger Lösung aber 800 ccm, während der Bedarf an e Energie für diese mehr als doppelt so groß als für jene ist, so folgt, der Dampf nicht außerordentlich viel teurer ist als die elektrische E rationell ist, nur auf verdünnte Laugen hinzuarbeiten, doch ist da natü eine Grenze dadurch gesetzt, daß man die auf eine bestimmte Alkalim die Elektrolyse und die Verdampfer hindurchzuschleppende Salzmeng klein machen muß.

Ferner ergibt Formel (ι), da in derselben für die Alkaliausbeute di konzentration am bzw. auch im Diaphragma bestimmend ist, und (Chloridkonzentration im Anodenraume auch diejenige im Diaphragm daß es die Alkaliausbeute begünstigt, wenn im Anodenraum eine höher konzentration herrscht als im Kathodenraum[1]).

Die Formel (ι) besagt weiter, daß unter sonst gleichen Umstände hydrat mit geringerer Stromausbeute als Kalihydrat beim Diaphragme entsteht. Denn gibt man den Faktoren n' und a die den Natrium- bzv verbindungen entsprechenden Werte, wie sie die Übersichten auf Seite (liefern, so ergibt sich bei 18° für Natronlauge

$$A_{Na} = 1 - \frac{0{,}82}{1 + 0{,}501\frac{c_1}{c_2}},$$

für Kalilauge

$$A_K = 1 - \frac{0{,}74}{1 + 0{,}545\frac{c_1}{c_2}}.$$

Dies ist auch durch Versuche bestätigt, bei welchen unter sonst gan Bedingungen etwa normale Kalilauge mit 73,3 %, Natronlauge mit 70 beute gewonnen wurde. Die Werte von n' sowohl wie von a sind nu Temperatur abhängig, und zwar (S. 65) so, daß mit steigender Temp Ionen sich in ihren Überführungszahlen nähern. n' geht also mit Temperatur immer mehr an 0,5, a an 1 heran. Damit verschwindet immer mehr der Unterschied zwischen A_{Na} und A_K, andererseits wach haupt die Werte von A. Man arbeitet also zweckmäßig bei höherer T darf aber hierbei nicht vergessen, daß diese auch die Diffusionsverlus

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. 23. 191—192. Vers. 14 und 15.

also bei höherer Temperatur die Stromdichte am Diaphragma, oberhalb deren)iffusionsverluste zurücktreten, größer wird. Eine genaue experimentelle Prüfung r Forderungen der Theorie steht noch aus.

Die Stromstärke ist, wenn wir sie stets oberhalb dieser Grenze halten, allein für die Stromausbeute nicht maßgebend. Da die Vorgänge an der Kathode einfach und von der Stromdichte unabhängig sind, an der Anode, wie wir noch n werden, gerade durch hohe Stromdichte günstig gestaltet werden, so sollte schließen, daß recht hohe Stromstärken besonders günstig wären. Das ist nicht immer der Fall, da dadurch die Badspannung unliebsam hohe Beträge hmen kann. Ein großer Teil des Spannungsverbrauches beim Diaphragmenhren kommt nämlich auf Überwindung des Diaphragmenwiderstandes, und r Spannungsverbrauch ist um so größer, eine je größere Stromstärke eine bene Diaphragmenfläche durchfließen soll, je größer also die auf das Diaagma bezogene Stromdichte ist. Diese Größe hat also eine für die nomie des Prozesses sehr wichtige Bedeutung. Darf sie, wie gezeigt, einerseits r ein bestimmtes Maß nicht herabgehen, so darf sie doch auch zweckmäßig bestimmtes Maß nicht überschreiten, und wird daher auf mittleren Beträgen lten, als welche bei den gewöhnlichen Zement- und Tondiaphragmen 0,01 bis Amp/qcm gelten können. Je billiger die Kraft und je teurer das Salz, um her darf man die Stromstärke für einen gegebenen Apparat steigern, um auf en von Spannung eine bestimmte Salzmenge rascher umzusetzen, während : Kraftpreise niedrigere Stromdichte am Diaphragma wünschenswert machen. ler Diaphragmenwiderstand mit steigender Temperatur stark abnimmt, ist vor n in Hinsicht auf den Spannungsverbrauch die oben aus anderen Gründen n ausgesprochene Forderung hoher Temperatur zu stellen; desgleichen ist hoher ridgehalt der Lösung im Diaphragma auch aus diesem Grunde wichtig.

δ) **Die Stromausbeute an Chlor.** Da die Alkaliverluste beim Diaphragmeneß durch Auswandern von OH' in den Anodenabteil bedingt sind, müssen auch anodischen Vorgänge durch sie beeinflußt sein. Diese Beziehungen sind keine : einfachen, da sie auch von der Art des Anodenmaterials abhängen.

Es sei zunächst eine Anode aus glattem Platin angenommen. Die durch Diaphragma in den Anodenraum einwandernden OH' treffen hier mit einem rschuß von gelöstem Chlor zusammen und geben damit unterchlorige Säure: $+ OH' \rightleftarrows HOCl + Cl'$. Würde dieser Vorgang uneingeschränkt fortdauern, so ßte der Chlorverlust doppelt so groß sein wie der Alkaliverlust. Tatsächlich ist den gedachten Platinanoden diese Folgerung in den ersten Stadien der Elektlyse annähernd erfüllt. Wird die Konzentration der unterchlorigen Säure in der sung im Vergleich zu dem in ihr vorhandenen freien Chlor beträchtlicher, so d sie immer mehr auch durch die neu aus dem Diaphragma heraustretenden H' zu Hypochlorit neutralisiert; dieses muß dann aber in Berührung mit überhüssiger unterchloriger Säure rasch Chlorat geben.

Die Erscheinungen gestalten sich jetzt bezüglich der Chlorsauerstoffverbinungen in der Anodenlösung ähnlich wie bei der diaphragmenlosen Elektrolyse chwach saurer Chloridlösungen an glatten Platinanoden. Im wesentlichen erfolgt ie Chloratbildung sekundär; jedes so entstehende Atom aktiver Sauerstoff ist urch Wechselwirkung von $2\,OH'$ und $1\,Cl_2$ gebildet, also unter gleichen Ausbeuteverlusten an Alkali und Chlor. Daneben aber findet mit Ansteigen der Konzentration der $HClO$, also auch der ClO', Entladung dieser Anionen, anodische Chloratbildung, statt, während Sauerstoff entweicht. Da $1\,ClO'$ der $HClO$ aus $1\,Cl_2$ und $1\,OH'$ entstanden ist, und bei seiner Entladung 1 Äquivalent Sauerstoff statt Chlor auftritt, bedeutet die Entstehung von 1 Atom anodisch gebildeten Chloratsauerstoffs den Verlust von 3 Atomen Chlor für die Chlorausbeute. Andererseits entsteht nach Gleichung (19) auf 1 anodisch entladenes ClO' $1\,H^{\cdot}$, und dieses neutralisiert ein von der Kathode herandringendes OH'. Im ganzen

bedeutet also jedes durch anodische Chloratbildung entstandene Sauerstoffatom einen Verlust von $3\,Cl$ und $2\,OH'$.

Es muß hiernach an Platinanoden immer die Stromausbeute an Chlor hinter der an Alkali etwas zurückbleiben, wie es auch tatsächlich der Fall ist. Der Unterschied in der Stromausbeute an Kathode und Anode ist hier offenbar derjenige Stromanteil, welcher in der Anodenlösung die Ansäuerung durch unterchlorige Säure hervorbringt. Er erzeugt hier das unbeständige System: unterchlorige Säure neben starker Chloridlösung, welches sich langsam von selbst nach Gleichung (1) in Chlorat und Chlor verwandelt. Läßt man nach Schluß der Elektrolyse dem System Zeit, seine Ruhelage einzunehmen, so ist das nunmehr insgesamt entwickelte Chlor dem kathodischen Alkali äquivalent, und den Ausbeuteverlusten an beiden entspricht der Chloratsauerstoff. Seine Menge ist also an Platinanoden beim Diaphragmenprozeß nicht unbedeutend und um so größer, auf je stärkere alkalische Kathodenlauge hingearbeitet wird[1]).

An Kohlenanoden erfolgt nun aber, wie oben (S. 386) dargetan wurde, sehr leicht neben der Chlorentwicklung eine Entladung von OH' des Wassers, also Salzsäurebildung in der Chloridlösung. Nehmen wir an, daß die Bedingungen an der Anode schon zu Beginn der Elektrolyse das Auftreten freier Salzsäure im Anodenraum erlauben. $2\,H^{\cdot}$ derselben entstehen, wenn $2\,OH'$ an der Anode an Stelle von $2\,Cl'$ entladen werden. Würde nun alles eindringende OH' gerade die zu seiner Neutralisierung erforderliche Menge $H^{\cdot}$ im Anodenraum finden, so würden Alkali- und Chlorausbeute einander gleich sein, es würde keine freie Salzsäure und kein Chlorat- und Hypochloritsauerstoff im Anodenraum verbleiben. Würde mehr Salzsäure an der Anode entstehen, als den einwandernden OH' entspräche, so müßte $H^{\cdot}$ aus dem Anodenraum auswandern und würde im Kathodenraum Alkali neutralisieren und die Stromausbeute an diesem stärker vermindern, als es allein auf Grund der Wanderungsverhältnisse der Fall wäre. Da nun aber nicht alle entstehenden $H^{\cdot}$ immer wieder auswandern, sondern auch diese sich mit den Alkalikationen in den Transport des positiven Stromes durch das Diaphragma teilen werden, wobei sie allerdings wegen ihrer großen Wanderungsgeschwindigkeit einen verhältnismäßig sehr großen Teil des Stromes übernehmen müssen, wird sich in dem gedachten Falle im Anodenraum freie Salzsäure ansammeln, und die Alkaliverluste werden nicht so groß wie die Chlorverluste sein. Langen andererseits die $H^{\cdot}$ im Anodenraum nicht aus, die einwandernden OH' zu binden, so wird $HOCl$ und bald auch Chlorat im Anodenraume auftreten und die Erscheinungen werden sich denen an Platinanoden um so mehr nähern, je weniger freie Salzsäure an der Kohle entsteht. Dann wird wiederum, ähnlich wie an Platinanoden, die Chlorausbeute etwas hinter der Alkaliausbeute zurückbleiben. Die Chlorausbeute kann also gleich oder kleiner als die Alkaliausbeute, niemals aber größer sein als diese[2]). Der Betrag der Ausbeutedifferenzen zwischen Kathoden- und Anodenraum be-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. 23, 186—192, 192—202.

[2]) Etwas anderes ist es natürlich, wenn man dem Anodenraume dauernd von außen etwas Salzsäure zuführt. Dann wird deren anodische Entstehung, bei der ja Kohle zerstört und das entweichende Chlor verunreinigt wird, beeinträchtigt oder gehemmt, indem die $H^{\cdot}$ keinerlei nennenswerte ClO'-Konzentration im Elektrolyten oder an der Anode gestatten, und die OH'-Entladung vermindern. Auf diese Weise könnte man z. B. an Platinanoden theoretische Ausbeute an Chlor erzielen, wenn man dauernd so viel Salzsäure in den Anodenraum treten ließe, daß sie die das Diaphragma passierenden OH' gerade neutralisiert. Diese Salzsäure aber würde man am besten gewinnen aus einem Teil des von der Kathode entweichenden Wasserstoffs und einem Teil des Chlors. Damit würde der Ausbeutegewinn wieder hinfällig. An Kohlen könnte dagegen die größere Reinheit des Chlors und die bessere Schonung der Anoden eine solche Arbeitsweise empfehlen: freilich erscheint angesichts der oben über das Verhalten von Salzsäure an Kohlenanoden angegebenen Erfahrungen zumal in der Wärme eine erhebliche Wirksamkeit eines kleinen Salzsäurezusatzes nur an sehr guten Kohlen möglich. Vgl. D. R. P. 116411 (1899) der Gesellschaft VOLTA.

freilich meist nur wenige Prozente der Gesamtstromausbeute. Die einfachsten ältnisse ergeben sich an Kohlenanoden, wenn weder Salzsäure noch Chlorstoffverbindungen im Anodenraume sich anreichern. Dann kann man aus der pse des Chlors unter Berücksichtigung der Formel auf S. 388 die jeweilige Stromeute annähernd finden. Sobald aber merkliche Stromanteile Chlorsauerstoffndungen liefern, ist eine solche Schlußweise unstatthaft, da dann die in einer genen Zeit entwickelte Gasmenge nicht mehr genau der gleichzeitig eingetretenen nmenge entspricht, ihre Verteilung auf die einzelnen Vorgänge also aus dem genverhältnis von deren Produkten im Gase nicht geschlossen werden kann.

Die Bedingungen, welche eine mehr oder weniger starke Salzsäurebildung an enanoden veranlassen, haben nun mit dem Verlauf der kathodischen Prozesse nichts zu tun. Wir sahen oben, daß in erster Linie die Natur der Kohlen, dann auch Stromdichte, Temperatur und Chloridkonzentration die anodische Salzebildung bestimmen. Da eine hohe Temperatur des Elektrolyten, welche die '-Entladung, also auch die Salzsäurebildung begünstigt, aus den oben erörterten iden als zweckmäßig für den Diaphragmenprozeß erkannt wurde, wird man , wenig poröse Kohlen benutzen und an ihnen hohe Stromdichte und hohe ridkonzentration aufrecht erhalten, um die Salzsäurebildung in richtigen Grenzen alten. Man sieht, die Versuchsbedingungen sind recht verwickelte, und werden eine bestimmte Kohlenart jedesmal zugeschnitten werden müssen.

Sollte nun an der Kathode eine höher konzentrierte Alkalilauge hergestellt len, bei deren Erzeugung schließlich die augenblickliche Stromausbeute etwa 50 bis 60 % betrüge, so müßten auch an der Anode solche Stromverluste reten. Wäre die Anode aus Platin, so würden diese Verluste wesentlich in Bildung von Chlorsauerstoffverbindungen und freiem Sauerstoff bestehen. An le aber würde, auch wenn diese nicht von vornherein starke Salzsäurebildung , doch durch die Anreicherung des Hypochloritsauerstoffs in der Anodenlösung · bald eine sehr starke Sauerstoffentwicklung einsetzen (vgl. S. 370). In der en Temperatur, bei der man arbeitet, wird aber der Sauerstoff zum größten Teil Kohlensäure übergehen, welche das Chlor verunreinigt. Im Augenblick, wo z. B. : Stromausbeute von 60 % herrscht, würde, wenn keine Chlorsauerstoffverbindung tände und der Sauerstoff die Anodenkohle glatt zu Kohlensäure oxydierte, das reichende Gas 25 % CO_2 und 75 % Cl_2 enthalten; dieser hohe Kohlensäuregehalt de natürlich durch erheblich kleinere Mengen derselben im Anfang der Elektro: für deren ganze Dauer auf einen geringeren Mittelwert ausgeglichen werden.

Die im Anodengase vorhandene Kohlensäure aber erschwert oder verhindert nach ihrer Menge die Erzeugung hochprozentigen Chlorkalks oder die Versigung des Chlors. Andererseits entsteht sie auf Kosten von Anodenkohlen, lingt also, je reichlicher sie auftritt, um so häufigeren, mit Betriebsstörungen bundenen Ersatz derselben. Selbst wenn es ökonomisch noch zulässig wäre, nere Alkalikonzentrationen mit verminderter Stromausbeute zu erreichen, so wird n dies doch im Hinblick auf die Reinheit des Chlors und die Schonung r Anodenkohlen unterlassen und derentwegen im Kathodenraum das kali nur so weit konzentrieren, daß die dabei eintretenden Stromrluste keine zu hohen CO_2-Gehalte im Chlor bedingen. Ein Kohlenuregehalt des Anodengases ist freilich auch bei den besten Anodenkohlen nicht vermeiden: ein solcher von 5 bis 8 % ist noch eben erträglich, und dürfte, da nicht der ganze anodische Stromverlust zur CO_2-Bildung dient, bei einer Gesamtstromausbeute von 85 bis 80 % nicht überschritten werden.

Man wird sich nach dem Gesagten nicht verhehlen, daß die Benutzung von hlenanoden bei der Chloridelektrolyse nur als ein Notbehelf gelten kann, und s es das Bestreben der Technik sein muß, die bei der Chloridelektrolyse nun mal nie ganz unangreifbaren Kohlen als Anodenmaterial durch einen gleich ligen, leitenden und unangreifbaren Stoff zu ersetzen. Das Platin kann hierzu

nicht dienen, da sein Anschaffungspreis zu hoch ist und seine Verwendung au den Betrieb verteuert, weil an glatten Anoden aus diesem Metalle mit Rü sicht auf die hohe Überspannung (S. 346) die Badspannung beträchtlich hö liegt als an Kohlenanoden. Es verdient daher die oben (S. 226) beschriebe der chemischen Fabrik GRIESHEIM-ELEKTRON gelungene Herstellung einer leitendem Eisenoxyduloxyd bestehenden, unlöslichen Anode für die technis Chloridelektrolyse große Beachtung, um so mehr als die zur Sauerstoff- bz Chlorentwicklung an diesem Material erforderliche Spannung nicht höher als Kohlen ist. Falls die mechanische Haltbarkeit ähnlich gut ist wie die chemis Widerstandsfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit der neuen Anoden, dü ten diese für die Zuku der elektrolytischen Chl darstellung von großer B deutung werden[1]).

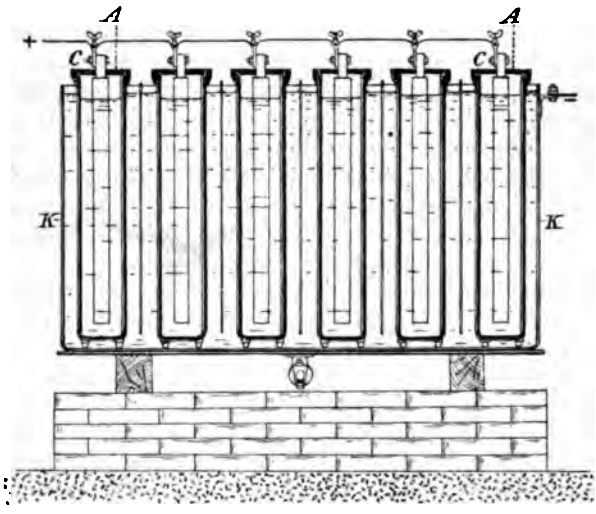


Fig. 101.

Fassen wir die von d Theorie und von den a deren Durcharbeitung g richteten Versuchen gegeb nen Folgerungen zusamme so ergibt sich für das m Kohlenanoden betriebe Diaphragmenverfahren:

1. Man arbeitet bei mög lichst hoher Temperatur, u tunlichst hohe Alkaliausbe ten bei möglichst niedr Klemmenspannung zu erzi len: andererseits darf wä rend der Elektrolyse d Verdampfung aus den B dern nicht zu stark sein: man benutzt daher eine Temperatur von 85 bis 90

2. Im Kathodenraum benutzt man eine mäßig konzentrierte, etwa 2- b 3-normale Chloridlösung, und führt die Elektrolyse nur bis zu einer mit mindeste 80 bis 85% Gesamtstromausbeute zu erreichenden Alkalität fort, d. h. bis z einer Alkalität von kaum mehr als 0,6- bis 0,7-normal.

3. Im Anodenraum sorgt man für dauernd hohe, zweckmäßig höher als i Kathodenraum bleibende Chloridkonzentration, um eine zu starke anodische Sal säurebildung zu vermeiden, den Diaphragmenwiderstand zu vermindern und di Alkaliausbeute zu steigern.

4. Man arbeitet mit möglichst dichten, widerstandsfähigen Anodenkohle und hält an ihnen die Stromdichte auf nicht zu kleinen Werten, um Kohle säureentwicklung und etwaige Salzsäurebildung niedrig zu halten.

5. Die Stromstärke wählt man so, daß einerseits die Alkaliverluste durch Diffu sion verschwinden, andererseits der Spannungsverbrauch im Diaphragma tunlich klein ist, was mit der Stromdichte am Diaphragma von etwa 0,01 bis 0,02 Amp/qc gewöhnlich erreicht ist. Da die Anoden innerhalb des vom Diaphragma um schlossenen Raumes stehen, ist an ihnen also die Stromdichte erheblich größ als am Diaphragma.

ε) Die Art der Ausführung des Diaphragmenverfahrens kann ei zwiefache sein: Entweder läßt man die vom Strome mit Alkali zu beladen Chloridlösung nur in den Kathodenraum fließen; dann ist es, wie wir sahen, zwec

[1]) Wie verlautet, hat GRIESHEIM-ELEKTRON schon im großen Maßstabe in sein Betriebe die Kohlenanoden durch Eisenoxyduloxydelektroden ersetzt. (Anmerkung bei Revision.)

nur verhältnismäßig wenig mit Alkali anzureichern. Oder aber man will e Alkalität erzielen, dann vermindert man die auf Überwanderung be-ılkaliverluste dadurch, daß man die zu elektrolysierende Chloridlösung vom me her durch das Diaphragma nach der Kathode übertreten läßt. Offen-ie obigen theoretischen Betrachtungen in großen Zügen auch hierauf an-ıicht aber mehr die nur auf die erstere Arbeitsweise bezüglichen Formeln. ›rstere, in den deutschen nach dem Diaphragmenverfahren arbeitenden ausschließlich ange-›eitsweise wird gekenn-ırch das Griesheimer n, über dessen Ausfüh-im einzelnen freilich bekannt gegeben ist. · (Fig. 101 zeigt deren itt, Fig. 102 die Auf-103 den Querschnitt Anodenzelle) bestehen, s eine Mitteilung von :RMANN[1]) unterrichtet, streckten, rechteckigen

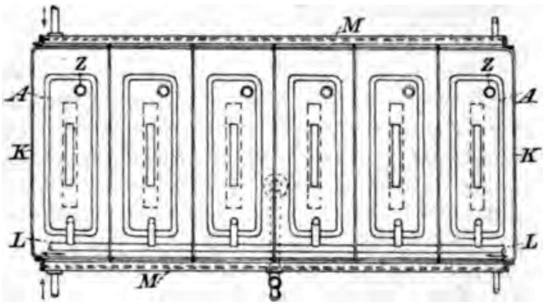


Fig. 102.

·n *K*, welche von einem, natürlich aus schlecht wärmeleitendem Material en Dampfmantel auf ihren Längsseiten umkleidet sind und von dem diesen nenden Dampf auf 85 bis 90° gehalten werden. In diese Bäder werden die hragma umschlossenen Anodenzellen *A* eingesetzt. Man stellt hierzu, nach & Weber (S. 394), aus Portlandzement etwa 1 cm starke Platten her, wobei : den Zement statt mit Wasser, starken, etwas salzsauren Koch-anrührt, ihm auch etwas fein-es Kochsalz zusetzt. Indem nun ıt abbindet, kristallisiert das Koch-ı die ganze Masse aus und hinter-n die Platte mit wässerigen Lö-n Berührung kommt, ein sehr ·s Zementdiaphragma. Derartige ıerden in ein die Kanten der , rechteckigen Anodenzellen an-Eisengestelle eingesetzt mit Hilfe em Zement, welcher das Eisen chließt. Verschlossen werden diese ıf ihrer Oberseite mit einem aus oder Ton bestehenden Deckel, :lchen die Zuführung *Z* für frisches ᵌ zum Zweck der Isolation von ileitungen der Chlorkalkkammern Strecke aus Glas oder Porzellan-tehenden Chlorableitungen *L*, und

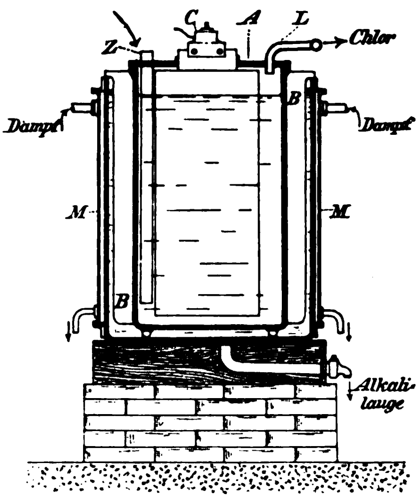


Fig. 103.

mzuführungen der Kohlen- bzw. Fe_3O_4-Anoden *C* hindurchgehen. Diese, n gute Beschaffenheit es ja besonders ankommt, werden von den Fabriken ergestellt, und zwar als gestreckt-prismatische Platten, welche an ihrer Kante einen schmäleren Schaft tragen. Dieser wird durch den Deckel ge-d an die Stromleitung angeschlossen. Eine Anzahl solcher Anodenräume in paralleler Anordnung und Schaltung in dem als Kathode dienenden

---

[1]) Dinglers polytechn. Journ. 315, Heft 30, (1900).

eisernen Badgefäß. Von seinen Längsseiten her sind zwischen je zwei Anodenzellen eiserne Bleche *B*, Fig. 103, angeordnet, so daß die Diaphragmen von allen Seiten vom Strome getroffen werden, ein sehr wichtiger Punkt, da ein von der Kathode abgewandter Teil einer Anodenzelle Diffusionsverluste geben würde, ohne daß denen ein genügender Gewinn an elektrolytischem Alkali gegenüberstände. Vielfach wird auch der Kathodenraum, natürlich mit isolierendem Material, Zement- oder Tonplatten, überdacht, welche Ableitungsrohre für den Wasserstoff tragen. Eine größere Anzahl solcher Bäder, von denen jedes dem Vernehmen nach etwas weniger als 4 Volt verbraucht, ist zu einer Reihe hintereinander geschaltet.

Der Betrieb der Bäder kann nun ein verschiedenartiger sein. Man kann, wie es auch den Fig. 101—103 entspricht, so arbeiten, daß man die zu elektrolysierende Lauge im Kathodenraum beläßt, bis sie den gewünschten Alkaligehalt erlangt hat, sie dann nach Stromunterbrechung abzieht und durch frische Lauge ersetzt. Natürlich würde man dies so organisieren, daß immer nur ein nicht zu großer Teil der ganzen Bäderreihe ausgeschaltet wird, damit die Maschine dauernd und einigermaßen gleichmäßig belastet bleibt. In mancher Hinsicht vorteilhafter wäre es, wenn man die Lauge die Bäder durchfließen ließe, so daß in jedes Bad frische Lösung ein- und auf den richtigen Alkaligehalt gebrachte Lauge ausflösse, natürlich unter guter Isolierung von Ein- und Ausfluß. Eine nennenswerte Änderung der Stromausbeute tritt hierbei nicht ein, wenn die in der Stunde austretende Flüssigkeitsmenge klein ist im Verhältnis zur gesamten Kathodenlauge[1]), es ist daher wohl möglich, daß auch ein solchermaßen kontinuierlich gestaltetes Verfahren technisch betrieben wird.

In den Anodenzellen wird, da ja Chlor aus ihnen entweicht und Alkalikationen auswandern, die Konzentration des Alkalichlorids abnehmen und zwar, da der Anodenraum verhältnismäßig klein ist, wird diese Konzentrationsverminderung bald eine recht beträchtliche werden können. Das aber muß, wie gezeigt wurde, durchaus vermieden werden. Man erreicht dies dadurch, daß man von Zeit zu Zeit festes Salz durch *Z* in den Anodenraum einträgt, also hier eine annähernd gesättigte Chloridlösung aufrecht erhält. Da 100 g Wasser

bei 100° 40,1 g $NaCl$ = 6,8 Mol, bzw. 56,6 g KCl = 7,6 Mol

und bei 20° 36,3 g $NaCl$ = 6,2 Mol, bzw. 34,7 g KCl = 4,7 Mol

lösen, kommen bei der Elektrolyttemperatur von 80 bis 90° in beiden Fällen in bezug auf Chloridchlor etwa gleichkonzentrierte Lösungen im Anodenraum zur Elektrolyse.

Die dem Anodenraum zuzuführenden festen Salze dürfen natürlich nicht die ungereinigten Salze des Handels sein, da deren SO_4-Gehalt ja an Kohlenanoden gerade die Anodenvorgänge ungünstig beeinflußt. Man wird aber auch nicht die gereinigten Laugen der rohen Salze wieder eindampfen. Denn man muß so wie so die fertig elektrolysierte Kathodenlauge verdampfen und erhält dabei reichlichere Mengen reiner Salze als im Anodenraume während der Gewinnung dieser Kathodenlauge verbraucht werden, wird also von diesem Salze die Anodenlauge immer wieder sättigen.

Als **Produkte** der nach dem Diaphragmenprozeß durchgeführten Elektrolyse hat man außer dem Wasserstoff (s. o. S. 392) nun einerseits Chlor, andererseits verdünnte Alkalilauge. Ersteres ist mit höchstens 5 bis 8% CO_2 verunreinigt. Dieses leitet man meist in der altbekannten Weise in Chlorkalkkammern über Kalk und erzeugt 35 bis 37prozentigen Chlorkalk. Da dieser ja immer überschüssigen Kalk, wohl in Gestalt basischer Salze[2]), enthält, und das Chlor

¹) PH. GUYE, Journ. de Chim. Phys. 1, 143 (1903).
²) H. DITZ, Zeitschr. angew. Ch. 1901, 3. 25. 49. 105; 1902, 749.

m Anschein nach schneller als die Kohlensäure auf den Kalk wirkt, so ist, man ja im Gegenstrom arbeitet, ein kleiner Kohlensäuregehalt des Chlors t schädlich, zumal wenn man den Partialdruck der Kohlensäure durch Luftischung noch vermindert. Erst wenn die Kohlensäurekonzentration im zurückbenden Gase so groß wird, daß dadurch auch die basischen Hypochlorite Chlorkalks erheblich angegriffen werden, ist sie sehr schädlich, da dann erchlorige Säure frei wird, unter deren Einfluß der Chlorkalk bald seinen chwert vermindert und in zerfließliches Calciumchlorat übergeht. Da aber reiflicherweise die Kohlensäure auch stets ein wenig vom Kalkhydrat gebunden d, kann der Chlorkalk bei ihrer Gegenwart nicht ganz so hochprozentig (39 %) den wie bei völliger Abwesenheit von Kohlensäure. Es muß aber beachtet den, daß auch nach dem früheren Verfahren zur Chlordarstellung stets Kohlenre im Chlor enthalten war, da durch den Kalküberschuß des beim Weldonzeß gewonnenen Kalk-Mangansuperoxydbreies stets Luftkohlensäure gebunden rde. In erheblichem Maße dient das nach dem Griesheimer Verfahren genene Chlor, wie schon bemerkt, auch zur Chlorierung organischer Stoffe, oder langt auch zur Verflüssigung. Im so gewonnenen flüssigen Chlor sind stets eine Mengen (1 bis 2 %) von Kohlensäure vorhanden.

Das zweite Produkt der Elektrolyse ist eine durch freies Alkali wohl höchstens 75-normalalkalische Lösung von Alkalichlorid, welche in bezug auf dieses noch ra 2- bis 3-normal ist. Diese gelangt zunächst in die Verdampfer, welche, mit ehrfachem Vakuum arbeitend, die Lauge konzentrieren[1]). Da die Alkalichloride starker Alkalilauge nur wenig löslich sind, kristallisieren sie zum allergrößten eil aus, während die Lauge auf 50 Gewichtsprozent (= etwa 75 Volumenozent) Alkalihydrat eingedampft wird. Sie werden durch Nutschen von der uge getrennt, gewaschen und gelangen, noch kleine Alkalimengen enthaltend, ls in die Anodenzellen, teils zusammen mit frischem Salz zur Herstellung neuer athodenlösung. Die Alkalilösung stellt bei Kalihydrat fast stets fertige Handelsare dar, welche zum weitaus größten Teil in der Seifenfabrikation Verwendung det. Die Natronlauge wird auch vielfach unmittelbar industriell verwertet, äufig aber auch auf geschmolzenes Ätznatron weiter verarbeitet. Die 50prozentige alilauge enthält etwa 0,3 bis 0,5 % *NaOH*, welche aus dem Natriumgehalt des enutzten Chlorkaliums herstammt. Außerdem aber verbleibt ihr stets ein kleiner Chloridgehalt, welcher, wenn man sie nach vollendetem Eindampfen 2 bis 3 Wochen in großen Gefäßen kristallisieren läßt, noch 0,55 % *KCl*, d. h. auf 100 Teile *KOH* 1,10 Teile *KCl*, beträgt. Dessen Abscheidung gelingt auch bei weiterer Konzentrierung nicht, wohl aber dadurch[2]), daß man die Lauge bis zur Kristallisation des Kalihydrats in der Hitze eindampft, und sie dann zwischen 60° is tiefstens 35° Kristalle von *KOH*, $2 H_2O$ abscheiden läßt; dies enthält dann auf 100 Teile *KOH* nur 0,1 Teil *KCl*. Auch das elektrolytisch nach dem Diaphragmenverfahren gewonnene Natronhydrat ist natürlich nicht chloridfrei.

Sehr mannigfach geartet sind die Diaphragmen-Apparate, bei welchen Chloridlösung von der Anodenzelle nach der Kathode strömt. Als Beispiele seien diejenigen von HARGREAVES & BIRD und von MC. DONALD näher erörtert. In die gleiche Klasse von Apparaten gehören auch die oben schon erwähnten von CARMICHAEL sowie die in den französischen Fabriken gebrauchten, bezüglich deren auf die angeführten Patentschriften verwiesen sei.

Die Zelle von HARGREAVES & BIRD[3]) (Fig. 104) hat die Form einer schmalen Tasche, welche zum größten Teil vom Anodenraum *A* eingenommen wird. Dessen Längsseiten werden durch nur 3 mm starke Asbestplatten gebildet, welche eine

[1]) Sehr verbreitet sind hier die gut bewährten Verdampfer mit mehrfachem Vakuum von KAUFMANN in Aachen.

[2]) SALZBERGWERK NEU-STASSFURT, D. R. P. 117748 (1901).

[3]) D. R. P. 113055 (1899).

bestimmte Imprägnierung erfahren haben. Sie werden außen bedeckt durch drahtnetze *B*, welche die Kathoden bilden, und welche durch die an den Län des sehr schmalen Kathodenraumes *C* angebrachten Versteifungen *D* am Diaj festgehalten werden. Die zu elektrolysierende Chlornatriumlösung tritt h zwar von unten, durch ein in der Figur nicht angegebenes Rohr allein Anodenraum und fließt aus diesem durch das bis an den Flüssigkeitsspiegel re Rohr *E* ab. Zugleich aber sickert Lösung durch das Diaphragma zur I wodurch die leitende Verbindung zu dieser hergestellt ist. Das durch den durchgang hier in großer Konzentration erzeugte Alkali wird durch Dampf, in den Kathodenraum eingeblasen wird, und sich zum Teil verdichtet, Kathode abgespült und durch gleichzeitig eintretende Kohlensäure in Sc wandelt, während zugleich der Dampf den Apparat auf 85° hält. Ma mit 97 % Stromausbeute Soda und offenbar seh Chlor bei einer Badspannung von etwa 4, Diese günstigen Ergebnisse sind freilich nur möglich, daß man durch die Kohlensäure die Ol zentration an der Kathode tief hält. Diese U lung des von der Kathode gelieferten kau Alkalis in das weniger wertvolle kohlensaure erscheint aber trotzdem wenig rationell.

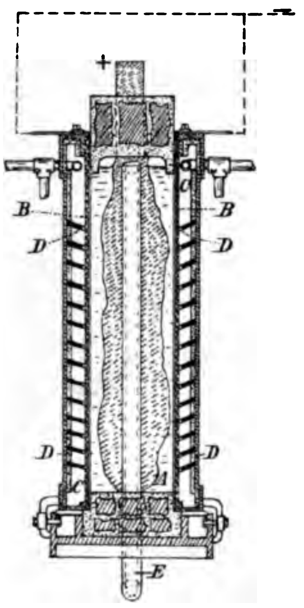


Fig. 104.

In ähnlicher Weise arbeiten in Nordamerik Zellulosefabriken, welche sich ihren Bedarf an kalklösungen selbst herstellen. Bei ihren Ap strömt dauernd Wasser in den Kathodenrau führt die durch das Asbestdiaphragma dringende mit dem von ihr angenommenen Alkaligehalt i läufe. Eine vorherige Reinigung der hierbei be natürlichen Salzsolen von Kalk und Magnesia ist nicht nötig; im Gegenteil sind diese Stoffe wicl wenigstens einen Teil des fortgelassenen Alkalis zuschlagen.

Ein Apparat, durch welchen auf Gewinnu Chlor und auch von Alkali hingearbeitet wird, jenige von Mc. Donald[1]). Die Zelle wird gebil einem zugleich als Kathode dienenden, langgest rechteckigen Eisenkasten. Dieser ist der Läng durch zwei siebartig durchlochte Eisenwände Teile geteilt. Der von letzteren umschlossene mittlere Raum ist nach in Asbestpapier ausgekleidet, welches durch einen Zementüberzug versteift i dient, mit einer Schieferplatte abgedeckt, als Anodenraum, während die äußeren Längsteile des Bades den Kathodenraum bilden. In den Anod durch dessen Deckel eine Reihe prismatischer Anoden aus Acheson-Graj führt sind, läßt man häufig frische Natriumchloridlösung einfließen. Die dringt durch das Diaphragma in den Kathodenraum, erhält hier ihren gehalt und fließt durch einen Überlauf ab. Die ziemlich durchlässigen diaphragmen erlauben, zum Unterschiede von den bei uns üblichen Z diaphragmen, solche Betriebsweise. Immerhin ist die Flüssigkeitsbeweg langsam, daß die Kathodenlauge, ehe sie abläuft, etwa 2-normal durch wird, und dies also während des Betriebes mindestens bleibt. Da m 85° bis 90° arbeitet, erleidet dabei der Asbest einen allmählichen Angrif das Alkali und verstopft sich dabei immer mehr durch aufgeschlossenes M Damit dann der Durchfluß durch das Diaphragma an Schnelligkeit nich

[1]) Vgl. L. Rostosky, Zeitschr. Elektroch. 11, 21 u. 22 (1905).

ıdert man dann allmählich die Laugenhöhe im Kathodenraum dadurch, as verstellbar eingerichtete Überlaufrohr immer tiefer stellt, und gleicht Vergrößerung des hydrostatischen Druckes im Anodenraum die ver-)urchlässigkeit des Diaphragmas aus, bis diese nach etwa 8 Monaten st, daß das Diaphragma erneuert werden muß. Durch die Verminde-augenvolumens gelangt die Kathodenlösung schließlich auf einen Ge-. 4- bis 4,5-normal in bezug auf Alkalilauge bei einem Chloridgehalt -normal. Das Verfahren ist offenbar ein recht rohes, da der Gang von ute und Spannung ein unregelmäßiger sein muß. Die dabei zu ge-Stromausbeute beträgt im Mittel nur etwa 50% bei 4,5 Volt Bad-Es dürfte sich wohl nur dort rentieren, wo Salz an Ort und Stelle ist und billige Kraft zur Verfügung steht, während Chlorkalk durch osten verteuert ist.

llen diesen Verfahren ist das Chlor Hauptprodukt und wird unmittel-eichlauge verwandelt, indem man es in Tontürme einführt und ihm entgegenrieseln läßt. Gegenüber der diaphragmenlosen elektrolytischen von Bleichlauge bietet diese Arbeitsweise den Vorzug, daß sie leicht Zellulosebleiche erforderlichen Hypochloritgehalte gewinnen läßt, und mit besserer Ausbeute in bezug auf Salz, und bei dem erstbeschriebenen auch mit besserer Stromausnutzung, als nach jenen Verfahren zu gestattet.

d) Das Glockenverfahren.

llgemeines. Zur Fernhaltung des an der Kathode entstehenden n der Anode bedarf es im Grunde gar keines Diaphragmas, wenn man von der Kathode aufsteigenden Wasserstoff as Alkali in die Anodennähe zu führen. man z. B. die Elektrolyse einer Chloralkali-einem U-Rohr (Fig. 105) verlaufen und ordnet beren Teil jedes Schenkels desselben je eine an, so steigt der Wasserstoff im Kathoden-auf, ohne die Anodenlösung irgendwie zu be-ıd die Kathodenlösung sinkt, da ja, wie wir n, in ihr 1 Äquivalent Alkali entsteht, während $^1/_2$ Äquivalent Alkalichlorid verschwindet, centration also größer wird, auf den Boden ›hres; von hier aber bis an die Oberfläche odenschenkels stellt sich infolge der durch-en Tätigkeit der Wasserstoffentwicklung eine l gleichmäßige Alkalikonzentration ein. Nach le, von welcher Chlor entweicht, nachdem gebung sich damit gesättigt hat, kann bei nordnung OH' nur durch Ionenwanderung Da diese aber (S. 82) eine nur geringe

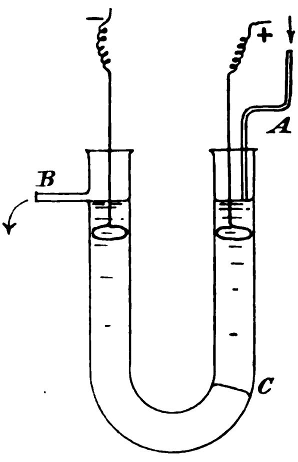


Fig. 105.

digkeit hat, wird es geraume Zeit dauern, bis die anfangs am Boden es befindliche Grenzfläche, mit der sich die etwas schwerere alkalische sung unter die neutrale schichtet, unter dem Einfluß des Potential-bis an die Anode vorgedrungen ist. Solange bis dies geschehen ist, ir, sofern nicht besondere von der Anode her wirkende Einflüsse stören,)denschenkel theoretische Stromausbeute an Alkali haben. Würde man or die Grenzfläche die Anodenlösung erreicht, von hier aus etwa durch A 105, neue Chloridlösung mit solcher Geschwindigkeit zuströmen und der Kathode die Lösung durch B zugleich abfließen lassen, daß diese

Flüssigkeitsbewegung gerade die weitere Fortbewegung der Grenzfläche C : so würde man kontinuierlich eine Chloridlösung auf eine Alkali enth: Kathodenlösung und auf freies Chlor verarbeiten.

Dieses, wohl zuerst von W. BEIN[1]), eingehender entwickelte Prinzip fi der Darstellung von Alkali und Chlor dienende Alkalichloridelektrolyse g mannigfache technische Gestaltung: Eine solche hat in erster Linie die t oben erörterten Anordnung sehr beträchtliche Größe des Flüssigkeitswider auf das Mindestmaß herabzusetzen, welches mit der beabsichtigten räun Trennung von Kathoden- und Anodenlauge vereinbar ist. Das Verdienst, nachgewiesen zu haben, daß man diese Aufgabe technisch erfolgreich löser gebührt dem ÖSTERREICHISCHEN VEREIN FÜR CHEMISCHE UND METALLURGISCH DUKTION in Aussig[2]). Das von dieser Fabrik ausgearbeitete Glockenverfa ist bisher die einzige Form, in welcher das geschilderte Prinzip technisch wendung gefunden hat. Es wird vor allem in der Aussiger Fabrik, welche ihrem elektrolytischen Verfahren zuliebe den früher von ihr im größten stabe betriebenen Leblancschen Sodaprozeß aufgegeben hat, sowie in eine SALZBERGWERK NEU-STASSFURT gehörenden Fabrik in Bitterfeld betrieben: Anlagen nach diesem Ve arbeiten in der Greppiner der AKTIENGESELLSCHAFT F LINFABRIKATION und in der von FAHLBERG in Weste Insgesamt betragen die auf Verfahren arbeitenden Kräl zeit etwa 4000 Pferdestä

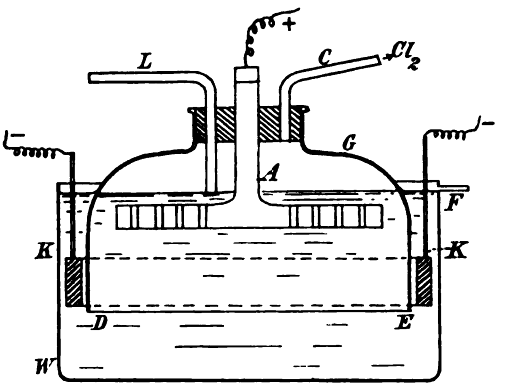


Fig. 106.

Das Glockenverfahren l in seinen Grundzügen dari in ein größeres, aus nicht dem Material bestehendes W (Fig. 106) eine aus nicht dem, völlig dichtem Sto stehende Glocke G mit d nung nach unten eingehä In deren oberem Teile b sich die Anode A, welche in der Figur als eine vielfach durchlochte hori Platte angegeben ist; die Glocke ist nahe über ihrem unteren Rande auß der Kathode K umgeben, von welcher hier also für den Strom ein verl mäßig kurzer und breiter, bezüglich des Leitungswiderstandes günstiger W Anode führt. Aus der Anodenglocke wird durch C das Chlor abgeleitet, w das oberhalb der Anode mündende Rohr L neue Lösung zuführen kann Kathodenlauge kann bei F durch den Überlauf abfließen.

β) Theorie der Entstehung der Grenzschicht und die S ausbeute beim Glockenverfahren[5]). Der untere, von der Glocke berührte Teil des ganzen Gefäßes entspricht offenbar dem tiefsten Teil de gedachten U-Rohres, es wird also hier die im ganzen Kathodenraum herrs Alkalität ebenfalls angenähert vorhanden sein. Die Glocke dagegen h Rolle des Anodenschenkels des U-Rohres, in welchem von unten her das in horizontaler Schicht allmählich gegen die Anode vordringt. Denken v

[1]) Elektroch. Zeitschr. 1896.
[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 924 (1901).
[3]) D. R. P. 141187 (1900).
[4]) R. BRANDEIS, Ber. d. V. Internationalen Kongresses für angew. Ch. Bd. 4, 466
[5]) G. ADOLPH, Zeitschr. Elektroch. 7, 581 (1901); 10, 449 (1904); O. STEINER, Elektroch. 10, 317 (1904).

ist den Zutritt neuer Lösung oben in die Anodenglocke abgesperrt, so daß eine ruhende starke Chloridlösung zur Elektrolyse gelangt. Würde zunächst Niveau DE eine schwach alkalische Chloridlösung unter der in der Glocke lichen neutralen Chloridlösung geschichtet sein, so wird das Teilungs-ltnis, in welchem Cl' und OH' die Grenzfläche DE nach der Anode zu wandern, in der gleichen Weise sich ergeben, wie es oben für die Ein-erung in das Diaphragma entwickelt wurde:

$$\frac{1-x}{x} = \frac{c_1 \gamma_1 \Lambda_{\infty_1}}{c_2 \gamma_2 \Lambda_{\infty_2}} = a \frac{c_1}{c_2} .$$

In bedeutet x wiederum den Anteil, welchen das Alkalihydrat an der Über-ung derjenigen Elektrizitätsmenge nimmt, welche in Abwesenheit des Alkalis 1 Äquivalent Chlorid bedarf; c_1 und c_2 sind die Konzentrationen von Cl' OH' in der Grenzschicht. Bedeutet n die Überführungszahl des Alkali-ats, so wandern nx Grammionen OH' durch DE in derselben Zeit, in welcher rammion OH' an der Kathode neu entsteht.

Es ist nun aber immer nur ein Teil der in der Flüssigkeitsschicht DE vor-denen OH', welche unter dem Einfluß des Stromes aus dieser auswandern; durch die OH'-Einwanderung in die Glocke wird in deren unterstem Teil iger OH' vorhanden sein als in DE; es wird daher der Wert von c_2 ober-b DE kleiner als in DE sein, und daher aus der über DE entstandenen ischen Schicht weniger OH' in die weiter darüber liegende Schicht ein-dern als es durch DE geschah, und in gewisser Entfernung oberhalb DE kaum mehr Alkali unter dem Einfluß des Stromes einwandern. Mit zu-mendem Abstande von DE wird also in der Glocke x von dem ihm auf Niveau DE zukommenden Werte allmählich auf Null herabgehen.

Vermehrt sich aber in DE durch Zufuhr von der Kathode die Alkalität, so hier auch x immer größer, und das gleiche muß für die oberhalb DE enden Schichten gelten, und diejenige Schicht, in welcher noch gerade Alkali rklich auftritt, muß immer weiter über DE, immer näher an der Anode gen. Auf diese Weise bewegt sich, wenn im Kathodenraume die Alkalikonzen-tion zunimmt, eine eben noch merklich alkalische Zone in der Glocke allmäh-h nach der Anode hin, und vom unteren Rande der Glocke nach oben zu ndet sich eine stetig an Alkaligehalt abnehmende Flüssigkeitsschicht, deren he, bei gegebenem Potentialgefälle und bestimmter Temperatur, in der Glocke so größer ist, je stärker konzentriert das Alkali im Kathodenraum ist. Die schwindigkeit, mit welcher sich Alkali unter dem Einfluß eines Potentialgefälles tbewegt, ist bedingt durch letzteres sowie durch die absolute Wanderungs-schwindigkeit der OH'. Diese beträgt (S. 82) bei 18° 0,0018 cm/sec, d. h. 18 cm/Stunde, unter 1 Volt/1 cm. Beim Glockenverfahren beträgt praktisch s Spannungsgefälle in der Glocke kaum mehr als 0,2 Volt/1 cm. Es würde so unter diesem Elektrizitätsdruck aus einer Grenzfläche OH' mit einer Ge-schwindigkeit von 1,29 cm/Stunde austreten, wenn der Strom sich nur des Alkali-drats zu seinem Transport bediente. Tut er dies aber nur teilweise, etwa mit m Anteil x, so bedeutet dies für die Geschwindigkeit dasselbe, als wenn nur r Anteil x des Potentialgefälles auf die OH' wirkte, d. h. die Geschwindigkeit, it der sie sich aus irgend einer alkalischen Chloridlösung heraus bewegen, mit r diese vorwärts schreitet, ist $= x \cdot 1{,}29$ cm/sec bei 18°, wenn in der Glocke s Spannungsgefälle 0,2 Volt/cm beträgt.

An der Anode entwickelt sich, wenn sie aus Platin besteht, in starker hloridlösung an ihr fast reines Chlor; die gleichzeitig entstehenden Mengen an userstoff und freier Salzsäure sind dann, wie wir oben (S. 386) sahen, so klein, ß wir sie vernachlässigen dürfen. Das Chlor sättigt die die Anode umgebende hloridlösung, welche davon um so weniger aufnimmt, je konzentrierter sie ist.

Das hier gelöste Chlor diffundiert dem emporsteigenden Alkali entgegen und tri diesem in Wechselwirkung unter Bildung von Hypochlorit bzw. Chlorat. Da erfährt der Fortschritt des Alkalis eine Verzögerung, welche am größten wird, wenn das Alkali bis an die mit Chlor gesättigte Lösung herangedr ist. Jetzt kann offenbar das Alkali nur dann weiter vordringen, wenn die Grenzzone überschreitenden OH' ausreichen, das in der darüberliegenden Fl keitsschicht vorhandene Chlor in Hypochlorit zu verwandeln. Bedenkt man daß eine $^1/_1$-n-$NaCl$-Lösung freies Chlor nur bis 0,06 Mol auf 1 Liter nehmen kann und eine konzentriertere Chloridlösung noch erheblich weniger sieht man, daß es keiner großen Alkalikonzentration in der Grenzfläche be damit diese auch unter Aufzehrung des gelösten freien Chlors vordringen k Daß vor dem so vordringenden Alkali stets eine gewisse Schicht Hypochlorit darüber ein Gemisch dieses Salzes mit unterchloriger Säure bzw. diese n freiem Chlor gelagert sein wird, ist selbstverständlich. Schließlich wird zunä die unterchlorige Säure und dann bald auch das Hypochlorit an die A dringen, und alsdann wird das nachdringende Alkali außer dem gelösten C immer mehr unterchlorige Säure zur Neutralisation finden: die Erscheinungen der Anode werden zunächst denen im Anodenraum beim Diaphragmenpro an Platinanoden eintretenden und schließlich denen der Chloridelektrolyse o Diaphragma immer näher kommen, indem immer mehr Chlorsauerstoffverbindu entstehen und immer weniger von dem zunächst vom Strome gelieferten Al und Chlor frei bleibt. Will man letztere beiden Stoffe herstellen, so ist also vermeiden, daß das Alkali in die Anodennähe vordringt.

Dies verhindert man nun dadurch, daß man den Elektrolyten nicht ru sondern daß man von der Anode her neue Chloridlösung der von unten steigenden Grenzzone entgegenströmen läßt, und zwar mit solcher schwindigkeit, daß sie gerade die Geschwindigkeit der Vorwärtsbewegung Grenzzone aufhebt. Da diese bei bestimmter Chloridkonzentration von der Alk konzentration im Kathodenraum abhängt, muß, damit bei konstanter Zufl geschwindigkeit der beabsichtigte Zweck erreicht werden kann, die Alkalität Kathodenraum unverändert bleiben, d. h. die abfließende Lauge muß so v Alkali fortführen, als die Elektrolyse in der gleichen Zeit neu erzeugt.

Die Stromausbeute ist bei Anwendung einer Platinanode und ruhendem Elektrolyten (bei Vernachlässigung der geringen Sauerstoffentwicklung der Anode) an Alkali und Chlor die theoretische, solange die Grenzzone die fre Chlor enthaltende Flüssigkeit noch nicht erreicht hat. Später tritt, solange Grenzzone noch außerhalb der Anodennähe sich befindet, ein Ausbeuteverlust Alkali und Chlor ein, soweit beide miteinander reagieren. Arbeitet man langsam zuströmendem Elektrolyten, und hält dadurch in der Anodenglo dauernd die Grenzzone an der gleichen Stelle, so befindet sich oberhalb Grenzfläche stets mit Chlor gesättigte Chloridlösung, unterhalb derselben schwach alkalische Chloridlösung, und unmittelbar in der Grenze entsteht Hyp chlorit. Tritt nun in die Glocke eine bestimmte Menge frischer Chloridlö ein, so nimmt sie die zu ihrer Sättigung erforderliche Menge Chlor in Alkalischicht mit; die mit diesem Chlor zu Hypochlorit zusammentretende Men Alkali geht also für die Stromausbeute an Alkali verloren. Je größer nun in der gleichen, den Kathodenraum gleichzeitig verlassenden Flüssigkeitsme die Alkalikonzentration ist, um so geringer ist im Verhältnis dieser Ausbeu verlust.

Während angesichts des Erfordernisses, starke Chloridlösung der Elektroly zuzuführen die dabei an Platinanoden auftretende Menge Salzsäure vernachlässi werden kann, ist dies bei Benutzung von Kohlenanoden, wie wir früher sahe nicht mehr der Fall. Die an diesen stets entstehenden, günstigenfalls freilic geringen Salzsäuremengen entsenden unter dem Potentialgefälle in der Glock

erstoffionen den von unten herandringenden Hydroxylionen entgegen, welche ihnen unter Neutralisation gewissermaßen abgefangen werden. Da diese dem durch freiwillige Diffusion von der Anode fortgeführten freien Chlor vorauf , so treten hierdurch bei ruhendem Elektrolyten schon Hydroxylverluste ein, das Hydroxyl an das freie Chlor gelangt ist, und oberhalb der alkalischen e befindet sich eine schwach saure Lösung. Das Alkali kann hier also gegen Anode zunächst nur dann vordringen, wenn es die entgegenkommenden $H^{\cdot}$ zu wiegen vermag. Da aber an guten Kohlen, zumal bei niederer Temperatur, Salzsäureentwicklung nicht allzu stark ist, ist diesem Erfordernis unschwer prochen: das Alkali dringt auch hier vor, nur etwas langsamer als in dem erörterten Falle, gelangt an die mit Chlor gesättigte Lösung und hat nun derum zunächst auch deren Chlorgehalt neben ihrem Säuregehalt zu überden, wenn es weiter fortschreiten soll.

Würde es hier bis nahe an die Anode vordringen, diese sich also mit ochlorit bzw. unterchloriger Säure umgeben, so würde die dadurch bedingte ke Sauerstoffentwicklung jede aus amorpher Kohle bestehende Anode stark anifen, was um so mehr zu vermeiden ist, als aller Abfall von der Anode hier die Kathodenlauge gelangt, und diese durch die im Abfall der sich oxyenden Anodenkohlen enthaltenen Humusstoffe tief braun bis schwarz gefärbt d. Um so mehr ist auch hier durch kontinuierlichen Lösungszufluß dafür zu gen, daß die das Alkali begrenzende Zone in gewisser Entfernung von der ode bleibt.

Das Fortschreiten der Grenzzone erfolgt hier, wie gesagt, langsamer als wenn tinanoden benutzt werden, es kann also bei Benutzung von Kohlenanoden der genzufluß, welcher die Grenzzone an einer bestimmten Stelle in der Glocke hält, ein langsamerer sein, als unter gleichen Bedingungen dort; bzw. bei gebenem Laugenzufluß kann hier die mit derselben Anordnung im Kathodenm erreichbare Alkalikonzentration etwas höher sein als dort. Da aber mit gleichen zufließenden Laugenmenge hier außer dem zu ihrer Sättigung erderlichen Chlor auch die an der Anode entstandene Salzsäure dauernd in die kalilösung eingeführt wird, kann bei Anwendung von Kohlenanoden die Strombeute an Alkali nicht so groß sein, wie sie mit Platinanoden erreichbar ist. ein Säuregehalt von 0,1-normal an einer Kohlenanode leicht eintreten, eine rke Chloridlösung durch freies Chlor aber höchstens 0,1-normal werden kann, rden auf den gleichen Laugenzufluß die Ausbeuteverluste bei Benutzung von ohlenanoden mindestens doppelt so groß sein als mit Platin.

Immerhin sind diese Verluste in beiden Fällen relativ niedrig zu halten. Das atin aber bedingt, wie schon oben erwähnt wurde, außer sehr viel höheren lagekosten auch eine nicht unbeträchtlich höhere Polarisationsspannung als ohle. Deshalb gibt die Technik den Kohlenanoden den Vorzug. Am besten rden sich hierbei jedenfalls Anoden aus Acheson-Graphit bewähren, um so ehr als die in geringem Maße von ihnen abfallenden Teilchen die Kathodengen nicht färben, und die leichte Bearbeitbarkeit des Graphits gestattet, die ode aufs leichteste den Bedürfnissen des Betriebes entsprechend zu formen.

Den Ausbeuteverlusten an Alkali entsprechen, wie man ohne weiteres übereht, die gleichen Ausbeuteverluste an Chlor. Ihm mischen sich bei Benutzung n Kohlenanoden wieder gewisse Mengen an Sauerstoff und Kohlensäure bei. as von der zufließenden Lauge dem Alkali zugeführte Chlor gibt mit diesem ypochlorit und Chlorat, zu welch letzterem noch kleine bei der anodischen uerstoffentwicklung entstehende Mengen desselben kommen. Beide Salze aber rften, da ja mit Eisenkathoden gearbeitet wird, größtenteils an diesen wieder duziert werden. In der abfließenden Lauge etwa noch vorhandenes Hypochlorit rfällt beim Eindampfen, während kleine Mengen Chlorat in die fertige Lauge bergehen können.

γ) **Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit des Laugenzufl[...] der Stromstärke und der erreichten Alkalikonzentration.** Der [...] des Verfahrens wird zweckmäßig so geschehen, daß zunächst ohne L[...] zufluß eine Beschickung des Apparates elektrolysiert wird, bis an der K[...] eine gewünschte Alkalität erreicht ist. Dann muß, wenn diese der so[...] Einrichtung des Apparates angepaßt ist, in der Glocke die obere Grenz[...] alkalischen Schicht noch einige Zentimeter unter der Anode stehen. Is[...] Glocke aus Glas, so kann man die Grenze zwischen der farblosen alkali[...] und der durch freies Chlor gefärbten Anodenlösung sehr gut sehen, zumal, [...] Kohlenanoden benutzt werden, deren von der sauren Anodenlösung aufgenom[...] Aschenbestandteile an der Grenze vom Alkali niedergeschlagen werden.

Es soll nun dauernd eine Lauge von der jetzt im Kathodenraum herrsche[...] Alkalität hergestellt werden. Die dazu erforderliche Zuflußgeschwindigkeit [...] Lösung wird offenbar in bestimmten Beziehungen zu dieser Konzentration und [...] Stromstärke stehen. Seien es v cm, um welche in der letzten Stunde vor [...] gedachten Augenblick die Grenzzone gegen die Anode infolge des in der glei[...] Zeit an der Kathode vom Strome hervorgerufenen Zuwachses an Alkali sich [...] wärts bewegt hat. Es werde nun, wie wir zunächst annehmen wollen, in ei[...] Augenblick so viel frische Chloridlauge in die Anodenglocke eintreten gel[...] daß dadurch die Grenzschicht in der Glocke um v cm zurück verlegt wird, wäh[...] die gleiche Menge Lauge aus dem Kathodenabteil abfließt. Alsdann werde [...] Flüssigkeitszutritt wieder unterbrochen und erst nach 1 Stunde in derselben W[...] wiederholt.

Sei der Querschnitt der Glocke $= f$ qcm, so sind vf ccm frische Chloridlö[...] hinzugetreten. In der nächsten Stunde wird nun die Grenzzone von selbst wie[...] um v cm vorrücken, wenn die in dieser Zeit neu hinzukommende Alkalime[...] gerade die aus dem Kathodenraum abgeflossene Alkalimenge wieder ersetzt. [...] C die Konzentration des Alkalis in g auf 1 ccm der abgelaufenen Laugenme[...] vf, so ist $v \cdot f \cdot C$ g Alkali fortgeführt. Sei die Stromstärke $= J$ Ampere, [...] würden Ja g Alkali vom Strome in 1 Stunde erzeugt, wenn a die theoretisc[...] Stromausbeute an Alkali auf 1 Amperestunde ist. Da nun aber die vom Anode[...] raum in das Alkali übergetretene Laugenmenge aus der um die Anode befindliche[...] stammte, welche eine gewisse Menge Chlor bzw. Chlor und Salzsäure enthie[...] so ist dadurch eine entsprechende Alkalimenge gebunden: diese sei $= b$ g. Da[...] ist der in der neuen Stunde im Elektrolyten tatsächlich eingetretene Alkalizuwac[...] $= Ja - b$.

Ist nun
$$Ja - b = vfC \quad ,$$
so haben wir am Ende der neuen Stunde den vor dem Laugeneinfluß vorhande[...] Zustand. Nun kann man wieder vf ccm frische Chloridlösung an der Ano[...] zu- und ebensoviel Alkalilauge an der Kathode abziehen usf. Die Grenzzo[...] wird sich immer um die Strecke v cm hin und her bewegen, und die Alka[...] konzentration im Kathodenraum wird gleichzeitig ein wenig auf- und abschwanke[...] aber den Betrag C in der alle Stunden abfließenden Lauge dauernd besitze[...] Dieses intermittierende Arbeiten kann man sich auch in beliebig kurzen Inte[...] vallen durchgeführt denken, und gelangt dabei schließlich zu einem ganz ko[...] tinuierlichen Betriebe, indem der Laugenzufluß so erfolgt, daß die Grenzzone ih[...] Lage beibehält; die Geschwindigkeit, mit welcher die zufließende Lauge in d[...] Glocke sich nach unten bewegt, muß dieselbe sein, mit welcher die Grenzzo[...] nach oben zu wandern strebt. Immer aber wird die oben abgeleitete Beziehu[...] gelten. Schreiben wir diese

$$\frac{Ja - b}{vf} = C \quad , \tag{ϱ}$$

so ergibt sich, daß man bei gegebenem J und f zu um so höherem C gelan[...]

ner r in der Grenzfläche ist. Dessen Wert wird zunächst dadurch günstig ßt, daß stets erhebliche Chloridmengen neben dem Alkali vorhanden , daß also auch hier nicht etwa das Chlorid ganz oder annähernd voll- aus der Kathodenlauge verschwindet. Bei gegebener Chloridkonzentration steigt für die gleiche Entfernung der Grenzschicht vom Glockenrande v itig mit C; will man also dieses besonders steigern, so muß man die an odenlauge grenzende Lösung möglichst weit weg über den unteren Glocken- verlegen. Dadurch aber erhöht sich der Badwiderstand, d. h. wir werden blich gesteigerter Alkalikonzentration nur auf Kosten beträchtlicher Energie- en gelangen, was aber, wie oben (S. 400) schon gezeigt, unpraktisch ist. Man also hier auch nur auf diejenige Alkalikonzentration hinarbeiten, welche äßiger Spannung und Glockenhöhe zu erreichen ist.

Nehmen wir nun, um die durch unsere Formel gegebenen Beziehungen näher en zu lernen, etwa eine Stromausbeute von 87 % an, mit welcher 12 pro- ge Kalilauge erzielt werden soll, so ergibt sich daraus, daß auf 100 Ampere stündliche Laugenzutritt nur etwa 1500 ccm betragen darf. Würde die ke dabei 1 qm im Querschnitt haben, so müßte $v = 0{,}15$ cm sein, was Größenordnung nach etwa der Geschwindigkeit entspricht, mit welcher bei gewöhnlich gebrauchten Potentialgefälle in der Glocke und gegenüber Kohlen- en die Grenzzone in konzentrierter Chloridlösung fortschreitet. Der geringe ag dieser und damit der Zuflußgeschwindigkeit ist von besonderem Werte deshalb, weil dann die für das ganze Verfahren maßgebenden Schichtungen ungestört vollziehen und durch den Laugenzufluß bei dessen sachgemäßer ung auch keinerlei Durchmischungen der Lösung in der Glocke eintreten.

In der obigen Formel ist, unserer Voraussetzung nach, v die Geschwindig- , mit welcher die Grenzfläche sich von selbst in 1 Stunde der Anode zu- egt, und J ist die Grenze unterhalb deren wir bei gegebenem f die Strom- e nicht herabsetzen dürfen, um eine gewünschte Alkalikonzentration in der ufenden Lauge zu erzielen. Erhöhen wir J nun willkürlich, so muß auch, unsere Formel zeigt, v gesteigert werden, wenn C den gleichen Wert be- n soll, und zwar muß, da b gegen Ja klein ist, die Zuflußgeschwindigkeit Lauge in etwa dem gleichen Maße wie J erhöht werden. Dadurch aber jetzt die Grenzfläche nach unten zu verschoben, und zwar so weit, bis die ere Alkalität einer tieferen Schicht die Aufwärtsbewegung der Grenzschicht einer Geschwindigkeit bewirken würde, welche derjenigen des Zuflusses ich ist.

Diese Forderung der Theorie ist durch Versuche STEINERS bestätigt, bei en er die Stromstärke von 0,02 auf 0,04 Ampere auf 1 qcm Glockenquer- itt steigerte und zugleich die Zuflußgeschwindigkeit verdoppelte, und dadurch Grenzfläche um 1 cm weiter von der Anode weg verlegte. Wollte man J gern und die Zuflußgeschwindigkeit nicht vermehren, so würde auch C steigen. it aber müßte auch die Fortbewegungsgeschwindigkeit der Grenzfläche wachsen, man würde, um sie in bestimmter Entfernung von der Anode zu halten, wungen werden, den Zufluß zu beschleunigen.

Man darf nun aber die Stromstärke nicht beliebig groß nehmen. Einerseits rde dann der Laugenzufluß leicht so rasch erfolgen müssen, daß die ruhige bildung der einzelnen Schichten nicht mehr erfolgen könnte. Andererseits man aber durch die Natur des Verfahrens an das Vorhandensein eines be- mt begrenzten Flüssigkeitswiderstandes W gebunden. Je höher nun J wird, so größer wird das Spannungsgefälle $J \cdot W$ im Elektrolyten, um so schlechter rd die Energieausbeute. W kann man zwar ein wenig verringern, wenn durch bhafteren Laugenzufluß die Grenzfläche tiefer gehalten, die Anode also dem ockenrande ein wenig genähert werden kann, aber der dadurch zu erreichende winn steht außer Verhältnis zu dem Energieaufwande, mit dem er erzielt wird.

Folgende von STEINER gefundene Daten belegen dies: Bei $J = 0{,}02$ Amper 1 qcm Glockenquerschnitt war die Anode 5 cm, die neutrale Zone 3,5 cm dem unteren Glockenrande, die Spannung betrug 3,7 Volt. Bei der dop Stromdichte konnte die gleiche Entfernung von Anode und neutraler Schicht vergrößerte Zuflußgeschwindigkeit aufrecht erhalten werden, wenn die Anod 4 cm über dem Glockenrande stand; die Spannung betrug aber jetzt 4,2

Andererseits darf W beim Glockenverfahren, wie ADOLPH gefunden hat, durch erhebliche Temperatursteigerung vermindert werden. Diese bewirkt lich einerseits eine starke Erhöhung der Geschwindigkeit, mit welcher das nach der Anode dringt, andererseits auch derjenigen, mit welcher das g freie Chlor aus der Anodenlösung nach der Kathode hin diffundiert. Ob 50^0 sind diese Geschwindigkeiten schon so groß, daß das Glockenverfahre durchführbar wird.

Man darf dieses daher nur bei mäßiger Temperatur betreiben, und da zu hohe Stromstärke ja auch durch die JOULEsche Wärme die Badtempe erhöht, so spricht auch dieser Umstand dafür, eine Glocke nicht mit zu h Stromstärken zu belasten.

Man könnte endlich, angesichts der Formel (ϱ), daran denken, durch höhung des Glockenquerschnittes, von f, J zu vergrößern. Denken wir uns große Glocke von kreisförmigem Querschnitt, so tritt der Strom, von der die Gl umgebenden Kathode her, an ihrem Rande von unten in sie ein. Er sucht aber auf dem kürzesten Wege zur Anode zu gelangen, d. h. je größer die Gl um so eher wird der Stromfluß in ihrer Mitte nur gering sein. Da aber die bildung der Schichten von einer gleichmäßigen Vorwärtsbewegung der OH' be ist, kann eine solche Stromverteilung nicht günstig sein, ganz abgesehen d daß die Spannung in die Höhe gehen muß, wenn der Strom statt des ganze einen Teil des ihm gehobenen Querschnittes wirklich durchfließt. Man wird Schichtenausbildung am gleichmäßigsten erreichen, wenn man rechteckige, sch Glocken anwendet. Deren Querschnitt kann man dann wesentlich nur durch größerung der Längenausdehnung steigern, wobei man aber wohl bald an eine konstruktiven Rücksichten gebotene Grenze kommen wird. Die großen Stromstär welche man in der Technik einer Bäderreihe, also jedem einzelnen Bade, zuf wird man also zweckmäßig nicht auf eine einzige große Glocke in jedem B leiten, sondern wird sie auf eine größere Anzahl kleinerer, schmaler, rechtecki Glocken leiten, welche in Parallelschaltung in einem Bade vereinigt sind.

δ) Die Art der Ausführung des Glockenverfahrens. Die Ausführ welche der ÖSTERREICHISCHE VEREIN FÜR CHEMISCHE UND METALLURGISCHE PRODUK dem Glockenverfahren geg hat, wird in der Patents folgendermaßen beschrieben: Glocke, Fig. 107 im Län Fig. 108 im Querschnitt, be aus einem schmalen, rechte gen, oben geschlossenen, u offenen Kasten aus Eisenbl welcher nach innen zu dicht

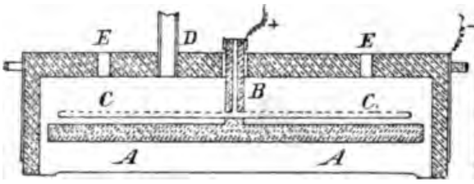


Fig. 107.

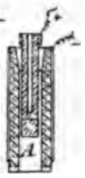


Fig. 108.

isolierendem Material ausgekleidet ist; dieses ragt auch nach unten über den des Eisens heraus. Welcher Art dieses Material ist, wird nicht ausgesprochen, d wird man wohl nicht fehl gehen, an Glasplatten oder an Zement dabei zu den Das Eisen wird mit der negativen Stromleitung verbunden. In der Glocke be sich, ihren Querschnitt nahezu ausfüllend, eine horizontal gestellte Kohlenanode welche, da das Chlor ja an ihrer Unterseite sich entwickelt, zu dessen Ableit vielfach durchbrochen sein muß. Der Abstand der Unterseite der Anode vo unteren Glockenrande soll auf jedes Prozent Alkali in der abfließenden Lau

stens 0,5 cm betragen, womit das Zusammenwirken der oben erörterten sse auf den Verlauf des Vorganges einen einfachen, empirisch ermittelten ruck findet. Getragen wird die Anode durch einen senkrecht gestellten, die Decke der Glocke hindurchgeführten Schaft B, welcher der Länge durchbohrt ist und hierdurch auch zur Laugenzuführung dient. Dieses Zuhr setzt sich in zwei horizontale Rohre (C, C) fort, welche durch Öffnungen rer Oberseite die zufließende Chloridlösung sehr gleichförmig über die ganze ke verteilen. Die Anode läßt zwischen sich und der Glocke nur einen schmalen , was deshalb wichtig ist, da sonst die zufließende und die unter der Anode nte Lösung sich nicht genügend mischen. Außer dem beschriebenen Schaft Anode trägt das Dach der Glocke Gasentbindungsrohre, von denen eine D[1]) zu den Chlorkalkkamm, das andere E zur Nachbarke führt. Letzeres hat den Zweck, der Chlordruck in einer Zelle als über den normalen steigen , da er ja dann die Lauge nach n drücken müßte.

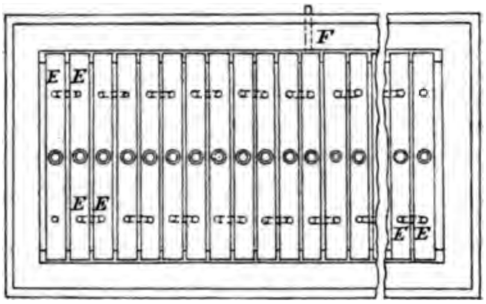


Fig. 109.

Von derartig eingerichteten cken sind eine ganze Anzahl Stück), mit ihren Längsseiten eneinander gereiht und parallel chaltet, zu einem Bade vereinigt (Fig. 109 in der Aufsicht, Fig. 110 im Queritt). Dessen äußere Wände bestehen aus isolierendem Material, und an einer elben befindet sich der gemeinsame Alkaliablauf F, während von dem gen Zulauf der (wohl zweckmäßig zuvor von Sulfaten bzw. Kalk und Magnesia eiten) Lauge für jede Glocke ein besonderes Rohr abgezweigt sein muß. Die eren Längswände sind an einer Stelle (T in Fig. 110) treppenartig abgesetzt tragen hier die Schmalseiten der Glocken. Unter diesen befindet sich ein ächtlicher freier Raum, dessen Vorhandensein ungehinderten Stromübertritt von den Kathoden die Glocken von Bedeutung sein dürfte.

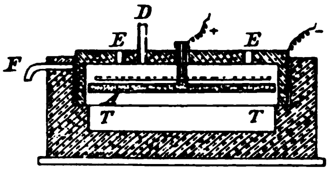


Fig. 110.

Nähere Angaben über die Art des Betriebes, Größe der einzelnen Glocke, Stromdichte auf Glockenquerschnitt und Temperatur der Bäder nicht bekannt gegeben. Annähernd dürften den Versuchen im kleinen hierfür die Be e von 0,02 bis 0,04 Ampere auf 1 qcm Glockenschnitt und als Höchsttemperatur 30 bis 35° vermutet werden. C. HAEUSSER[2]) berichtet, daß man Alkalilauge von 100 bis 150 g Alkalihydrat im Liter, etwa 2,5-normale, mit 85 bis 90 % Stromausbeute erhalte bei 4 bis 5 Volt. Dies stimmt gut überein mit den im kleinen ausgeführten Versuchen: ADOLPH erhielt bei kontinuierlichem Betrieb mit 0,015 Ampere auf 1 qcm ckenquerschnitt und 7 cm Entfernung der Anode vom Glockenrande und bei tzung 27,5prozentiger Chlorkaliumlösung mit 4,0 Volt und 82,1 % Strombeute 2-normale Kalilauge, welche noch 17,5 g KCl und kleine Mengen ochlorit und Chlorat in 100 ccm enthielt. Das entweichende Chlor hatte bei tzung einer Anode aus Retortenkohle 2 % CO_2 und 1,5 % O_2; der verhältnisig beträchtliche Anteil freibleibenden Sauerstoffs ist ein durch die niedere temperatur erreichter Vorteil. O. STEINER gewann mit der gleichen Chlorid-

[1]) In Fig. 109 weggelassen.
[2]) Dinglers polyt. Journ. 315. Heft 30.

lösung 2,25-*n*-Kalilauge mit 91% Stromausbeute bei Benutzung einer Anod Acheson-Graphit, während im Anodenchlor 0,6% CO_2 und 0,9% O_2 ent waren. Die Entfernung der Anode vom Glockenrande betrug 5 cm, die spannung daher nur 3,7 Volt.

Diese Befunde zeigen auf das Deutlichste den großen Einfluß des K materiales auf den Verlauf auch des Glockenverfahrens und die erheblich deutung, welche an Kohlenanoden die Sauerstoffentwicklung durch Salzsäure Kohlensäurebildung auf die Stromausbeute und die Reinheit des Chlors

Verglichen mit dem Diaphragmenprozeß liefert also das Glockenver bei etwa gleicher Spannung auf dieselbe bzw. eine größere Stromausbeute viel konzentriertere Alkalilauge. Es ist also bei ihm die auf die erzeugte Alkali durch den Betrieb ungenutzt hindurchzuführende Salzmenge wes geringer als dort, dazu spart man hier etwas Dampf beim Abdampfen der Lö und allen dort zum Heizen der Bäder erforderlichen Dampf, und schont Anodenkohlen durch Arbeiten bei mäßiger Temperatur. Dadurch kann das Glo verfahren nicht unerheblich billiger Alkali und Chlor erzeugen als der phragmenprozeß. Wieviel von diesen Vorzügen dadurch wieder wett ge wird, daß die Bedienung der Laugenzuflüsse zu den sehr zahlreichen Glo (in der Aussiger Fabrik sollen nicht weniger als 25000 derselben im Be sein[1]) verhältnismäßig viel Arbeitskräfte erfordern und vielleicht auch leicht Betr störungen mit sich bringen dürfte, ist für den Fernerstehenden zurzeit nicht übersehen.

e) Das Quecksilberverfahren.

α) Spezielle Theorie der Alkalichloridelektrolyse mit Que silberkathoden. Von den zur Gewinnung von Alkali und Chlor betrieb Verfahren der Alkalichloridelektrolyse ist das Quecksilberverfahren vom St punkte der Theorie das einfachste. An einer Quecksilberkathode werden die Alkalikationen unter Bildung von Alkaliamalgam entladen; der elektrolyti Vorgang ist hier also das Analogon desjenigen bei der Elektrolyse z. B. Zinkchlorid- oder Nickelchloridlösungen; die Komplikationen, welche sonst das an der Kathode auftretende Alkali entstehen, fallen hier fort. Elek lysiert man eine neutrale, starke Alkalichloridlösung mit einer Platinanode einer Quecksilberkathode, welche der Natur des Quecksilbers gemäß horizo und unter der parallel mit ihr angeordneten Anode liegt, so entsteht an die wenn man wieder von dem sehr geringfügigen Auftreten von Sauerstoff und Salzsäure absieht, Chlor und dort Alkaliamalgam in theoretischer Ausbeute. Al dings gelangt auch bald gelöstes Chlor an die Kathode und kann hier zu Nebenvorgange

$$Cl_2 + 2\ominus \rightarrow 2\,Cl'$$

Anlaß geben. Da aber Chlor in starker Chloridlösung nur wenig löslich ist, man durch Anwendung einer hohen kathodischen Stromdichte von etwa 0,1 Amp/ die durch diesen Vorgang bedingten Stromverluste auf wenige Prozente schränken, während sie bei wesentlich niedrigeren Stromdichten sehr beträch werden[2]).

Die Entstehung der Alkaliamalgame an der Kathode bedingt, daß die setzungsspannung beim Quecksilberverfahren höher liegt als bei den and Eisenkathoden anwendenden Arbeitsweisen. Das Potential des Kaliumamalg

---

[1]) Geht man von der Angabe aus, daß 25000 Glocken in der Aussiger Fabrik im Betr sind, und diese mit etwa 3000 P.-S. arbeitet, so ergibt sich für die einzelne Glocke Stromstärke von 20 Ampere, wenn man 4 Volt Badspannung annimmt. Bei 0,02 bzw. Ampere auf 1 qcm Glockenquerschnitt könnte dieser dann nicht mehr als 1000 bzw. 500 betragen; es müßten also die Glocken ziemlich klein sein.

[2]) F. Glaser, Zeitschr. Elektroch. 8, 552 (1902).

n $^{1}/_{1}$-n-Chlorkaliumlösung beträgt $\varepsilon_k = +1,83$ Volt, das des Natriumamalgams n $^{1}/_{1}$-n-Chlornatriumlösung $+1,81$ Volt[1]), woraus mit Hilfe des Chlorpotentials 1,36 Volt für die Zersetzungsspannung im ersten Fall 3,19 Volt, im zweiten 7 Volt sich ergibt; hiermit stimmen auch die unmittelbaren Messungen[2]) rein. Das elektrolytisch erzeugte Alkaliamalgam verweilt wegen seines ge-eren spezifischen Gewichts in den der Oberfläche zunächstliegenden Schichten r Kathode. Da nun Kalium und Natrium große Neigung haben, mit Kristall-cksilber in den Verbindungen KHg_{12} bzw. $NaHg_6$ zu kristallisieren, von denen ere 1,60 % K, letztere 1,87 % Na enthält, so wird ein Alkaliamalgam von Alkalimetall schon dickflüssig, ein solches von 1,5 bis 2 % aber schon . Da man nun das mit Alkalimetall beladene Quecksilber aus der elektro-chen Zelle fortführen will, um es an anderer Stelle mittels Wasser in Alkali-at und Quecksilber zu zerlegen, so muß man eine an 1 % nahe heran-mende Anreicherung des Alkalimetalles in den oberen Schichten der Kathode meiden, das Quecksilber der Kathode muß also schnell immer wieder erneuert den, also schnell die elektrolytische Zelle durchfließen, und zwar um so mehr, an der Kathode wie wir sahen, eine hohe Stromdichte erforderlich ist. In r Technik wird diese auf 0,08 bis 0,05 Amp/qcm gehalten und schätzt man im oberflächlichen Quecksilber erreichten Gehalt an Alkalimetall auf höchstens 2 %, doch liegen genauere Untersuchungen hierüber noch nicht vor.

Ganz ohne Wasserstoffentwicklung erfolgt nun freilich die Bildung des kaliamalgams nicht, doch ist dieser Stromverlust wohl auf 1 bis 2 % zu halten. eser Betrag wird um so höher, je alkalireicher das Amalgam wird; man wird daher durch genügende Durchflußgeschwindigkeit des Quecksilbers niedrig ten.

Andererseits aber wird die Geschwindigkeit der Amalgamzersetzung, also die serstoffentwicklung durch Temperaturerhöhung gesteigert. Die Angaben darüber, che Temperaturen noch zulässig seien, schwanken beträchtlich; bald wird als höchste Temperatur angegeben[3]), bald zeigt sich, daß ein Apparat auch 55 bis 60° noch befriedigend arbeitet; 70 bis 75° aber sind unter allen tänden zu vermeiden[4]). Es dürfte für die zulässige Höchsttemperatur wohl das Verhältnis der kathodischen Stromdichte zur Durchflußgeschwindigkeit Quecksilbers ankommen, welches die Amalgamkonzentration in der Kathoden-rfläche bestimmt. Wird die einem gegebenen Apparat eigentümliche Höchst-peratur überschritten, so tritt an der Kathode reichliche Wasserstoffentwicklung . Diese ist nicht allein dadurch bedenklich, daß sie die Stromausbeute ver-dert und von der Entstehung von unterchloriger Säure und Chlorat im Elektro-en und demgemäß auch von erheblicher anodischer Sauerstoffentwicklung gleitet ist, sondern auch dadurch, daß der Wasserstoff nach der Anordnung des ecksilberverfahrens in das Chlor gelangt und mit diesem das höchst explosive lorknallgas bildet. Es ist daher bei Betrieb des Quecksilberverfahrens sehr auf zu achten, daß nicht durch Anwendung allzu hoher Stromdichten der parat zu heiß wird, und daß gegebenenfalls gekühlt werden muß.

Die Gefahr des Eintretens erheblicher Wasserstoffentwicklung am Queck-ber ist ferner gegeben, wenn die Chloridlösung auch nur kleine Mengen solcher talle enthält, welche sich mit Quecksilber schwer amalgamieren, also insbeson-re Eisen. Nach Walker[5]) soll insbesondere die Gegenwart von Spuren von Eisen n sehr schädlich sein, wenn die Chlornatriumlösung Kalk- und Magnesiasalze

---

[1] M. Le Blanc, Zeitschr. phys. Ch. 5, 478 (1890). Vgl. auch F. Haber und M. Sack, chr. Elektroch. 8, 245; M. Reuter, ebenda 801 (1902).
[2] F. Glaser, a. a. O.
[3] Electrochem. Industry, 1, 14 (1903).
[4] Ebenda 1, 87.
[5] Ebenda 1, 471.

enthält. Diese wird man jedenfalls durch Sodazusatz entfernen und mit ihnen auch vorhandenes Eisen niederschlagen, ehe man die Chloridlösung zur El lyse bringt. Allerdings sind die Potentiale von Calcium- und Magnesiumam etwas positiver als die der Alkaliamalgame[1]), und kleine Mengen von Calc und Magnesiumsalzen im Elektrolyten werden daher für das Quecksilberverf ohne Belang sein. Beschickt man aber dieselbe Lösung mit immer fri Salz, so müssen sich diese Verunreinigungen anreichern, und es kann dann wohl der Fall eintreten, daß auch Calcium- bzw. Magnesiumamalgam ent und dadurch Verluste an Alkaliausbeute entstehen. Genauere Untersuch hierüber liegen noch nicht vor, aber es dürfte kaum zu bezweifeln sein, daß für guten Verlauf des Quecksilberverfahrens zweckmäßig größere Mengen Calcium- und Magnesiumsalzen vom Elektrolyten fern hält.

Als Anodenmaterial benutzt die Technik auch beim Quecksilberverf Kohle und zwar heute wohl ganz allgemein Acheson-Graphit. Dadurch werde oben erörterten Verhältnisse nur unwesentlich verändert. Es liegt ja auf Hand, daß man ebenso wie an den Kathoden auch an den Kohlenanoden Stromdichte wählen wird, zumal eine solche gerade, wie wir oben sahen (S. für einen möglichst geringen Angriff der Kohlen und daher deren Haltba besonders günstig ist. Eine kleine Sauerstoffentwicklung an der Anode ist dann nicht ganz zu vermeiden; die dabei im Elektrolyten gebildete Salzs gibt zu entsprechenden Stromverlusten an der Kathode Veranlassung, indem $H^{\cdot}$ hier alsbald zu Wasserstoff entladen werden. Hierzu kommt, daß Kohlenteilchen, welche von der Anode herab auf das Quecksilber fallen, Wasserstoffentwicklung an diesem etwas fördern. Aber gerade Acheson-Grap gibt bei hohen Stromdichten besonders wenig Abfall.

Das von der Anode entweichende Chlor enthält beim Quecksilberverfah also außer ein wenig Sauerstoff und Kohlensäure noch Wasserstoff. Dieser ve darin in Salzsäure überzugehen. In welchem Umfange dies wirklich eintritt, nicht bekannt.

Die insgesamt bei hoher Stromdichte beim Quecksilberverfahren eintret den Verluste an Stromausbeute dürften auf etwa 5 % zu beschränken sein, daß dieses Verfahren mit Stromausbeuten von 95 % betrieben werden kann.

Da die Stromstärke, mit welcher ein Apparat belastet wird, hier nach Gesagten zweckmäßig recht hoch ist, andererseits aber zur Verkleinerung Widerstandes die Anoden der Kathode stark genähert werden, so ist das elek lysierte Flüssigkeitsvolumen nicht groß. Um eine wegen des Eintretens höh anodischer Sauerstoffentwicklung ebenso wie durch eine Steigerung der Klem spannung gleich unliebsame größere Konzentrationsverminderung des Elektrol zu vermeiden, läßt man auch die als Elektrolyt dienende starke Chloridlösun lebhaftem Strome die Zellen durchfließen.

Das Amalgam, welches die Zelle verlassen hat, muß außerhalb ders durch Einwirkung von Wasser in Alkalihydrat und freies Quecksilber ze werden. Dieser Vorgang ist ein außerordentlich langsamer, und gerade auf se großen Langsamkeit beruht ja das Quecksilberverfahren. Für die Amalg zersetzung aber muß er beschleunigt werden. Man erreicht dies sehr ei dadurch, daß man das Amalgam unter Wasser mit einem negativeren Met berührt. Dadurch schließt man ein galvanisches Element kurz, in welchem Amalgam die Lösungselektrode ist und am edleren Metall sich Wasserstoff wickelt. Als letzteres darf man nicht jedes beliebige Metall nehmen, son ein solches, welches sich nicht oder nur ganz unbedeutend im Quecksilber l Dieses Verhalten kommt besonders dem Eisen zu. Es folgt also daraus, daß gut tun wird, die Amalgamzersetzung durch Wasser in eisernen Gefäßen vo

[1]) Le Blanc, a. a. O. Vgl. auch W. Kettembeil, Zeitschr. anorg. Ch. 38, 213 (190

en. Eine genauere Untersuchung über diese Vorgänge ist noch nicht **ant** gegeben, sie wäre sehr erwünscht.

Nach erfolgter Zersetzung erhält man aus dem Amalgam außer dem wieder-**nnenen** Quecksilber, welches zu den Elektrolysierzellen zurückkehrt, chlorid-**i** Natronlauge, welche auf reines Natronhydrat nur einzudampfen und einzu-**nelzen** ist.

β) Arbeit mit Erzeugung und Zersetzung des Amalgams in ge-**nnten** Apparaten. Ein Apparat, in welchem das Quecksilberverfahren in **einfachsten** Gestalt durchgeführt wird, ist derjenige der Firma Solvay & Co.[1]), **her** in Osternienburg bei Bernburg, in Jemappes in Belgien und in einer **ischen** Fabrik, von denen im Jahr 1900 jede Anlage mit 1000 Pferdestärken **itete**, betrieben wird[2]). Die Elektrolysierzelle besteht (Fig. 111) aus einem **len**, rechteckigen Gefäß von Steinzeug, vielleicht aber auch von Eisen; im **teren** Falle aber müßten seine Wände nach innen mit nicht leitenden Materialien **:** Zement oder Glas) ausgekleidet sein. Der Boden, durch welchen die negativen **mleitungen** hindurchgehen, besitzt bei *C* eine verstellbare Schranke, welche

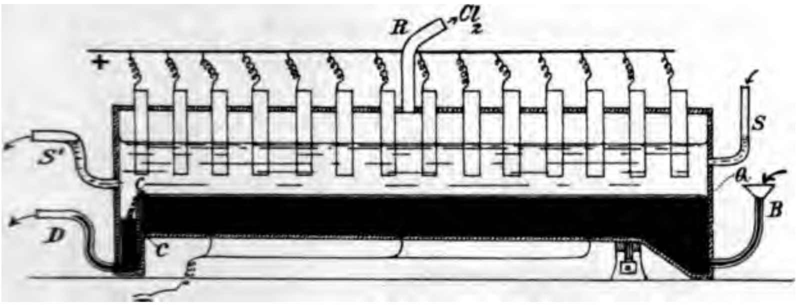


Fig. 111.

a Stand des als Kathode dienenden Quecksilbers *Q* bestimmt. Dieses tritt *B* in den Apparat, und nimmt, während es unter den Anoden hin nach *C* vor-**ngt**, an seiner Oberfläche Natrium auf. *C* wird so gestellt, daß stets nur die **algamhaltigen** obersten Schichten des Quecksilbers ablaufen, wobei darauf zu **hten** ist, daß sie, solange sie sich unter dem Elektrolyten befinden, den Kontakt **t** der Kathode behalten; durch den Überlauf *D* fließt das Amalgam in den **setzungsapparat** ab, aus welchem das wieder gewonnene Quecksilber nach *B* **ückbefördert** wird. Der Elektrolyt tritt bei *S* ein und fließt bei *S'* ab, strömt **so** parallel zum Quecksilber, wodurch vielleicht auch das Herandringen der mit **lor** gesättigten Anodenlauge an die Kathode beeinträchtigt wird. Die Anoden **id** durch den die Zelle dicht abschließenden Deckel geführt, aus welchem das **hr** *R* das Chlor nach den Chlorkalkkammern leitet.

Die Spannung, mit welcher der Apparat betrieben wird, dürfte nach den **t** einer ganz ähnlichen Anordnung im kleinen ausgeführten Versuchen F. Glasers[3]) **ra** 5,0 Volt betragen.

Das aus der Zelle in regelmäßigem Strome abfließende Amalgam wird in **em** besonderen Apparate zersetzt. Über dessen Einrichtung ist nichts Näheres **gegeben**. Daß er aus Eisen besteht und Wasser und Amalgam in ihm im **genstrom** gegeneinander geführt werden, darf man wohl vermuten.

Die Benutzung getrennter Elektrolysier- und Zersetzungszellen ist insofern **ionell**, als man diese in ihrem Wesen voneinander unabhängigen Vorgänge hier

[1]) D. R. P. 104 900 (1898).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 241 (1900).
[3]) A. a. O.

auch voneinander unabhängig betreibt. Dagegen bedarf diese Arbeitsweise v hältnismäßig beträchtlicher Quecksilbermengen, und wohl auch nicht unerheb mechanischer Kräfte zur Bewegung des Quecksilbers.

γ) Arbeit mit Erzeugung und Zersetzung des Amalgams im glei Apparat. Der Wunsch, an Quecksilber und an mechanischer Energie zu sp hat zu sehr zahlreichen Versuchen geführt, die Amalgamzersetzung im gle Apparate wie die Amalgamerzeugung vorzunehmen. Die Schwierigkeit, we darin liegt, zwei in ihrer Geschwindigkeit von so verschiedenen Gesetzen herrschte Vorgänge gleich schnell verlaufen zu lassen, hat auf diesem Ge zu einer außerordentlich großen Fülle von in der Patentliteratur niedergel Vorschlägen geführt, von denen hier aber nur wenige Arbeitsweisen bespr werden können und zwar diejenigen, welche einerseits sich technisch be haben und andererseits die zur Überwindung der genannten Schwierigkeit nutzten Arbeitsgrundsätze kennzeichnen.

Es ist ein Erfolg des Amerikaners H. Y. Castner[1]), das Problem, die elek lytische Amalgamerzeugung und die Zersetzung des Amalgams gleich schnell bewirken, dadurch ge zu haben, daß er die Zersetzung des A algams elektrolyti herbeiführte. Der danke, den er in sei Apparat verwirklicht ist der, daß das Que silber abwechselnd einem Abteil des Ap rates Kathode, in ein andern Anode wird, d es also die Rolle ei Mittelleiters spielt. D Prinzip seines Apparat ist durch Fig. 112 sch matisch veranschaulicht. Ein flacher, quadratischer Kasten ist durch zwei Scheid wände in drei einander gleiche Abteilungen geteilt. Diese Scheidewände reich bis fast auf den Boden der Zelle, lassen aber, zumal dieser unter ihnen ein we vertieft ist, dem den ganzen Boden bedeckenden Quecksilber Freiheit, nach Bed von einer Seite des Gefäßes nach der anderen zu fließen. Die beiden äuße Abteilungen sind nach oben dicht abgeschlossen und tragen im Deckel d aus Acheson-Graphit bestehenden, bis ziemlich nahe auf das Quecksilber reichen Anoden, und werden von der zu elektrolysierenden Chlornatriumlösung dur flossen; sie dienen zur Erzeugung von Amalgam und Chlor. Die mittlere A teilung ist zur Amalgamzersetzung bestimmt. Hier befindet sich eine aus Ei bestehende Elektrode, welche im Anfange der Arbeit in ganz schwach alkalisch Wasser taucht. Der ganze Apparat kann in eine schwach schaukelnde Beweg versetzt werden, dadurch, daß er mit einer Seite auf einer festen Unterlage a liegt, mit der anderen aber auf einer mit mäßiger Geschwindigkeit exzentris sich drehenden Rolle ruht, welche durch ihre Bewegung diese Seite gegen d fest gestützte abwechselnd hebt und senkt. Werden nun die Anodenkohlen d äußeren Abteilungen mit den positiven, die Eisenelektrode der mittleren A teilung mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden, so kann der Stro aus der dort befindlichen Chloridlösung nur durch das Quecksilber am Bod des Apparates in den mittleren Elektrolyten und nach der Kathode gelange

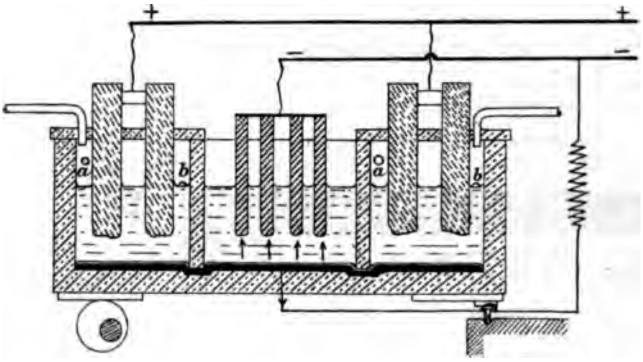


Fig. 112.

[1]) D. R. P. 77064 (1893); 88230 (1896). Elektroch. Ind. 1, 12 (1902).

Quecksilber wird also bei seiner kathodischen Funktion in den äußeren Ab- mit Alkalimetall beladen und verliert dieses, sobald es bei der Bewegung Apparates in die mittlere Abteilung und der Kathode gegenüber gelangt, hier Anode wird, alsbald wieder vollständig, indem Alkalimetall im Wasser hydroxyd anodisch sich löst, während am Eisen Wasserstoff entweicht. Dadurch steht allmählich immer konzentriertere Alkalilauge im mittleren Teile.

In dieser Weise würde der Apparat bestens arbeiten, wenn die zur Amalgam-bildung dienende Stromarbeit in den äußeren Abteilungen 100 % des Stromes brauchte. Oben aber wurde gezeigt, daß das Amalgam nicht ohne Strom-verluste entsteht. Dann findet der Strom in dem Quecksilber, welches in der mittleren Abteilung Anode wird, nicht die der Strommenge voll entsprechende Alkalimetallmenge vor und oxydiert dann auch anstatt derselben das Quecksilber zu schwarzbraunem Oxydul. Eine Haut von diesem überzieht dann im Augen-blick das Quecksilber der mittleren Abteilung und bildet hier einen sehr be-trächtlichen Übergangswiderstand.

Um die hierdurch entstehenden Störungen zu beseitigen, verfährt man nach CASTNER so, daß man nur 90 % des Stromes, welchen man an die Kohlen führt, der mittleren Abteilung vom Eisen nach dem Quecksilber treten läßt. Man erreicht dies, indem man von dem Eisen zum Quecksilber einen Nebenschluß legt, welchem man durch Regulierung von dessen Widerstand 10 % der dem ganzen Apparat zugeführten Stromstärke fließen läßt. Auf diese Weise ist es gelungen, den Castnerschen Apparat störungsfrei lange Zeit hindurch zu betreiben.

Da die Zersetzungsspannung des Kochsalzes hier nur wieder diejenige zwischen Eisen und Kohle ist, kommt für sie der Wert 2,2 Volt in Betracht (S. 377). Andererseits ist aber der Widerstand etwas größer als im Solvayschen Apparat, immerhin aber nicht um so viel, daß die geringere Zersetzungsspannung dadurch ausgeglichen würde; die Klemmenspannung der Castner-Zelle beträgt daher 4,3 Volt und zwar bei einer Stromdichte von 0,07 Amp/qcm am kathodischen, 0,12 Amp/qcm am anodischen Quecksilber. Man spart hier also gegenüber der für den Solvay-Apparat angegebenen Spannung 14 % derselben und erkauft dies durch den verhältnismäßig kleinen Nachteil, daß die Stromausbeute nur etwa 90 % beträgt gegenüber etwa 95 % bei jenem.

Der einzelne Apparat wird 122 cm im Quadrat bei nur 15 cm Höhe ge-baut; die Mittelwände nähern sich bis auf 1,5 mm dem Boden des Gefäßes; durch die Bewegung des Exzenters wird die eine Seite des Apparates jede Minute um etwa 1 cm über die Gegenseite gehoben und um ebensoviel gesenkt. Der Apparat erhält 630 Ampere und arbeitet mit etwa 45 kg Quecksilber. Die Anoden, welche früher nahe über dem Quecksilber durch die Seitenwände des Bades geführt wurden, dabei aber zu allerlei Undichtigkeiten Anlaß gaben, werden jetzt, wie erwähnt, von oben in die äußeren Abteile eingeführt und bis auf etwa 1,5 cm dem Quecksilber genähert; ihre durch den Deckel geführten Enden sind paraffiniert und mit Bleistreifen verbunden. Die Kathode ist ein eisernes Gitterwerk. Die zur Chloridelektrolyse dienenden äußeren Abteile werden dauernd von starker Chlornatriumlösung durchflossen, welche bei *a* (Fig. 112) ein- und bei *b* austritt und durch Steinzeugpumpen immer wieder den Lösungs-gefäßen zugeführt und von Zeit zu Zeit von den in ihr angehäuften Sulfaten befreit wird. Im mittleren Abteil läßt man die Natronlauge sich bis etwa 20 % anreichern, worauf man sie in die Abdampfpfannen führt und durch frisches Wasser ersetzt. Nach diesem Verfahren arbeitet eine sehr große Anlage in Niagara Falls seit 1895: sie wurde 1901 von 2000 auf 6000 Pferdestärken vergrößert. In ihr sind je 14 Zellen hintereinander geschaltet, so daß jede Maschine 230 Volt bei 630 Ampere zu liefern hat. Die Fabrik erzeugt außer 36 prozentigem Chlorkalk Ätznatron von 97 bis 99 % $NaOH$, welches neben 1 bis 2 % Na_2CO_3 nur 0,3 bis 0,8 % $NaCl$, 0,3 bis 0,10 % Na_2CO_3 und 0,03 bis 0,10 % Na_2SiO_3 enthält. Von ähnlicher

Reinheit dürfte auch das nach anderen Ausführungsformen des Quecksilberv hergestellte Natronhydrat sein.

In wesentlich anderer, äußerlich scheinbar ähnlicher Weise wie löste K. KELLNER das Problem der gleichzeitigen Erzeugung und Zerle; Alkaliamalgams. Er läßt die letztere auf chemischem Wege ohne unn Mitwirkung der Elektrolyse sich vollziehen, und beschleunigt den Vor; durch, daß er das zu zersetzende Amalgam mit Eisen zu einem kurz gescl galvanischen Element verein Prinzip seiner, rein äuße trachtet, nur durch die Sc weise von CASTNERS V unterschiedenen Arbeitswe durch nebenstehende Fig. läutert. Die Zelle besteht Abteilungen; die eine A er Kohlenanode K und das Cl tungsrohr C und wird vor Chlornatriumlösung dur Am Boden bei H tritt Qu ein und läuft auf dem etw gestellten Boden der Zell

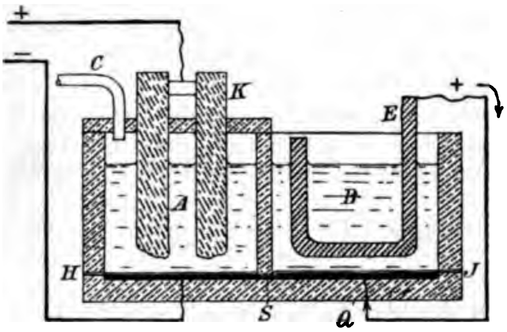


Fig. 113.

einen die Zwischenwand vom Boden trennenden Schlitz S in den A in welchem sich Wasser bzw. Natronlauge befindet. Das Quecksilber mittelbar an den negativen Pol der Stromquelle angeschlossen, dient allein als Kathode. Um nun in B das hier durch- und nach J abfließ Amalgam beladene Quecksilber in der Zeit seines Verweilens vollständ Natriumgehalts wieder zu berauben, ist ein U-förmig gestaltetes Eisenst die Flüssigkeit in B getaucht und durch eine äußere Leitung metallisch Quecksilber verbunden. Dadurch ist das galvanische Element

Natriumamalgam / Natronlauge / Eisen

kurz geschlossen. In ihm vollzieht sich der ganz analoge Vorgang wi mittleren Abteilung der Castner-Zelle; das Natrium des Amalgams unter Bildung von Natronhydrat, und der Wasserstoff entwickelt sich an Unterschied ist aber folgender: Am Mittelleiter der Castner-Zelle auf seiner Kathodenseite zur Amalgambildung erforderliche Arbeitsbetrag Anodenseite wiedergewonnen, und es ist daher vom äußeren Strome nu Chlorentwicklung an der Kohle und zur Wasserstoffentwicklung am I forderliche Arbeit zu leisten. Bei der Kellnerschen Schaltung dagegen Strom an der Kathode das Amalgam bilden, seine Polarisationsspannun; also nicht 2,2 sondern 3,2 Volt. Die freie Energie des Amalgams er Stromkreise QE einen Strom von E nach Q. Da der Stromkreis aber n kurz geschlossen ist, erfolgt in ihm nur Wärmeentwicklung. Der Betrag verschwindenden elektrischen Energie entspricht der Differenz der be CASTNER und bei KELLNER erforderlichen Polarisationsspannungen, welc der EMK des Elementes Alkaliamalgam/Wasserstoffgas an Eisen gleich ist dieses in der erforderlichen Weise wirksam ist, muß, wenn etwa 95 % trolysierenden Stromes in A Amalgam bilden, ein Strom von 95 % de des ersteren dauernd von E nach Q fließen, während bei CASTNER ein Ausbeuteverlusten entsprechender Stromanteil im Nebenschluß in entgegen Richtung fließt. Würde man E in B bis in das Amalgam einsenken, in dieser Anordnung die Kellnersche Schaltung nur die im Stromkreise Teil außerhalb der Zelle auftretende Wärmeentwicklung ganz in den verlegen.

e nach den Grundsätzen von CASTNER und von KELLNER betriebenen An-
ind in Europa zu einer einzigen Unternehmung, der CASTNER-KELLNER-
NIE, vereinigt, welche namentlich in Weston-Point in England ein Werk mit
ferdestärken be-
Auch an ande-
en benutzen Fa-
die Kellnerschen
ren. KELLNER hat
seinem Prinzip
nzahl mit großem
inn und erfinde-
n Geschick er-
e Apparate kon-
t[1]); welche Aus-
gsform seines Ver-
s wirklich tech-
benutzt wird, ist
bekannt.
s sei daher als
dieser Art von
aten eine in ihrem
auf KELLNERS

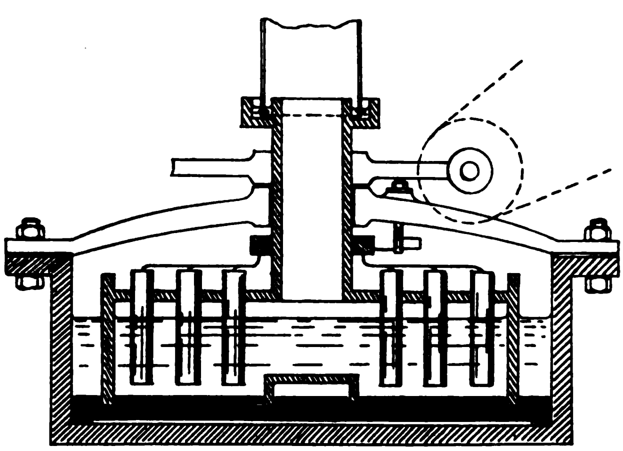


Fig. 114.

beruhende, und dasselbe in recht vollkommener Form zur Anwendung
nde Anordnung von J. G. A. RHODIN[2]) hier beschrieben, welche in Nord-
a auch im großen, scheinbar aus äußeren Gründen nur vorübergehend,
en wurde[3]). Der Apparat (im Querschnitt Fig. 114) besteht zunächst aus
flachen zylindrischen Gefäß aus Eisen, auf dessen Boden sich das Queck-
befindet, und welches als Ka-
dient. In diesem äußeren Ge-
ngt ein zweites, aber aus Ton
endes, ebenfalls flach zylindrisch
etes Gefäß, welches nach unten
Anzahl kurzer offener Rohr-
n trägt, mit welchen es in das
silber eintaucht; im übrigen ist
h außen geschlossen, und unten
n der äußeren Seite mit Eisen-
umkleidet. Über jeder der
n Öffnungen (Fig. 115 zeigt das
Gefäß von unten betrachtet)
et sich eine aus einem Bün-
on Graphitstäben bestehende
, deren Kopf mit Blei aus-
en und an die positive Strom-
g angeschlossen ist. Die Glocke
nach oben in einen längeren,
len Zylinder über, welcher von

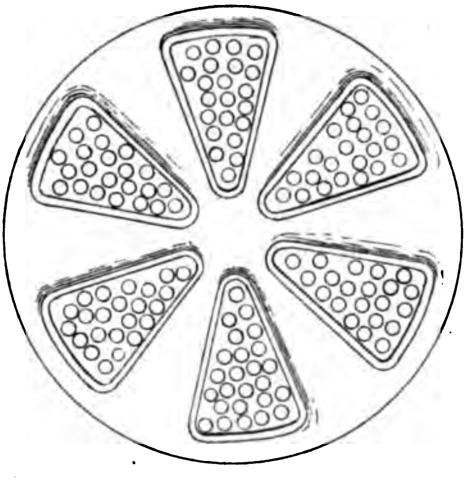


Fig. 115.

Zahnrade umfaßt und durch dieses und einen Antrieb mit der Glocke
ndrehung versetzt wird. Am oberen Rand enthält der Zylinder einen
rverschluß, in welchen der untere Rand des zur Chlorableitung dienenden

[1] D. R. P. 80212 (1894), 85360 (1894), 86567 (1895), Engl. Pat. 20259 von 1894.
[2] D. R. P. 102774 (1896).
[3] Vgl. F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 9, 356 (1903); J. W. RICHARDS, Elektrochem. Ind. 1902).

Rohres eintaucht. Außerdem führen (in der Figur nicht gezeichnet) von ob durch diesen Zylinder Zu- und Ableitungsrohr für die die Glocke dauernd strömende Kochsalzlösung. Zwischen dem inneren und dem äußeren Gefä findet sich Wasser bzw. Natronlauge. Von dem Quecksilber ist immer n unter den Rohrstutzen befindliche Teil Kathode und wird mit Natrium b(Es kommt nun darauf an, daß immer frisches Quecksilber unter die si(wegenden Rohrstutzen und zugleich das mit Natrium beladene Quecksilber das äußere Wasser gelangt. Damit dies leicht geschieht und das Quecksilb den Rohrstutzen nicht mitgenommen wird, sind auf dem Boden des äußere fäßes radiale Schienen angebracht (Fig. 116), welche in der Bewegungsri etwas nach vorn gestellt sind, und bewirken, daß durch die Bewegun Apparates die innen l lichen Anteile des (silbers nach außen get werden. Da das das (silber enthaltende Gefä die äußere Belegung de: ren Tongefäßes aus Eis stehen, liegt das ku schlossene Element Natriumamalgam vor, w für die schnelle Zers des letzteren wesentli(Da aber die Tatsach steht, daß auch in sc Element die vollkon Zersetzung des Amalga wisse Zeit erfordert, so man die mit Wasser rührung befindliche (silberfläche etwa 4 bis so groß wie die als K: dienende, um der Am: zersetzung die genügen(zu lassen. Bei einer k: schen Stromdichte von 0,25 Amp/qcm und 25 bis 30 Umdrehungen des i Gefäßes in der Minute, kann der Apparat bei etwa 60° und mit einer Sp: von 4 Volt betrieben werden.

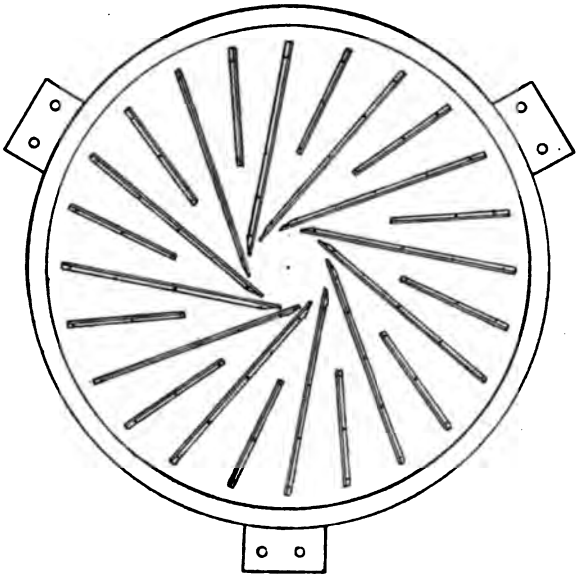


Fig. 116.

δ) Versuche, den Quecksilberbedarf zu beschränken. Das (silberverfahren ist, wie man sieht, durch die Einfachheit seines Betriebes, die Möglichkeit, bei sehr guter Stromausbeute chloridfreie Alkalilauge z winnen, dem Diaphragmen- und dem Glockenverfahren überlegen. Dagegen l sein großer Nachteil in dem Gebrauch großer Mengen des teuren Queck: Der oben für die Castner-Zelle angegebene Bedarf von etwa 45 kg Quecksi dürfte auch für die Kellnerschen Apparate zutreffen, und vom Solvay-A wohl noch übertroffen werden. Immerhin ist zu beachten, daß in den hi nannten Anlagen allein 11000 Pferdestärken dem Quecksilberverfahren (dieses also, wenn die oben gegebene Schätzung von insgesamt 18000 l stärken auf den Diaphragmenprozeß nicht erheblich zu niedrig gegriffen ist dem Umfange seiner Betriebe dem Diaphragmenprozeß nahe steht. Die Sa würde sich noch mehr zu seinen Gunsten verändern, wenn es gelänge, den (

[1]) Für die 6000 pferdige Anlage der Castner Electrolytic Alkali Co. berechr für 1620 Zellen ein Quecksilberbedarf von 72900 kg, welcher einem Kapital von etwa 360(entspricht. Welche Quecksilberverluste in Rechnung zu setzen sind, ist nicht bekannt.

erbedarf einzuschränken. Hierbei ist zu bedenken, daß nur eine dünne oberfläche Schicht des Quecksilbers der Träger des Amalgams ist, und die größte ge des benutzten Quecksilbers im Grunde wesentlich zum Transport jener icht dient. Ein interessanter Versuch, den Bedarf an Quecksilber tunlichst die eben zur Aufnahme des Alkalimetalles erforderliche Menge einzuschränken, neuerdings von GURWITSCH[1]) gemacht. Er sucht dies dadurch zu erreichen, er das Quecksilber aus feinen Öffnungen über schräg stehende, mit dem ativen Strome verbundene Eisenbleche rieseln läßt. Alkaliamalgam benetzt enflächen sehr gut; kathodische Polarisierung des Amalgams freilich beeinträchtigt durch Erhöhung der Oberflächenspannung des Quecksilbers diese Benetzung. ingt man aber auf dem Eisen in der Strömungsrichtung des Quecksilbers etwa mm breite und etwa ebensoweit voneinander entfernte Riefen an, so hindern se durch ihre Oberflächenwirkung das Zusammengehen des Quecksilbers bzw. malgams bei kathodischer Polarisierung, und man kann über eine solche schräg stellte Eisenelektrode Quecksilber in sehr dünner, das Eisen ganz bedecker Schicht herabrieseln lassen und es dabei mit Alkalimetall beladen. Das abeßende Amalgam würde man dann in einen besonderen Zersetzungsapparat hren. Die im kleinen hierüber von W. KETTEMBEIL[2]) und von L. CARRIER[3]) ausführten Versuche zeigen, daß hierbei die Stromausbeute auch bei der sehr hohen romdichte von 0,3 bis 0,5 Amp/qcm eine niedrige ist, wahrscheinlich weil bei dem hr raschen Fluß des Amalgams reichlich gelöstes Chlor an die Kathode getrieben urde und mit dem Amalgam reagierte. Immerhin erscheinen die bei dieser rbeitsweise verfolgten Gesichtspunkte entwicklungsfähig.

f) Das Verfahren der Brüder ACKER.

Eine an das Quecksilberverfahren in gewissem Sinne sich anschließende, in en letzten Jahren nach langen Mühen lebensfähig ausgestaltete Arbeitsweise zur lektrolytischen Gewinnung von Ätznatron und Chlor aus Chlornatrium ist dieenige der Brüder C. E. ACKER und A. E. ACKER[4]). Es handelt sich hierbei llerdings nicht um die Elektrolyse wässeriger Chlornatriumlösung, sondern um iejenige geschmolzenen Chlornatriums; der Vollständigkeit halber sei aber ieser interessante Prozeß auch hier erwähnt.

Seine Grundzüge bestehen darin, daß geschmolzenes Kochsalz mit Graphitnoden und einer ebenfalls geschmolzenen Bleielektrode elektrolysiert wird. Letztere nimmt hierbei bis 4% Natrium auf, und diese Legierung wird dann bei Rotglut urch Einpressen von Wasserdampf nach der Gleichung

$$Pb_X Na + H_2O \rightarrow Pb_X + NaOH + H \qquad (23)$$

n geschmolzenes Blei, geschmolzenes Ätznatron und Wasserstoff zerlegt. Die Ausführung des Verfahrens geschieht in flachen, aus feuerfesten Steinen gebauten Mulden, auf deren Boden geschmolzenes Blei sich befindet. Nach oben hin ist der Ofen lose abgedeckt, und durch den Deckel sind eine Reihe auf und ab bewegliche Graphitanoden geführt, welche nahe bis an die Bleioberfläche reichen. Aus ihnen tritt der Strom mit der großen Dichte von 2,9 Amp/qcm aus, und die hierbei erzeugte Joulesche Wärme hält das Kochsalz im Ofen ein wenig über seiner Schmelztemperatur, ohne daß äußere Erhitzung notwendig ist. Dadurch wird auch das Ofenmaterial sehr geschont. Das entweichende Chlor wird seitlich nach unten in die Chlorkalkkammern abgesaugt, so daß also der obere lockere Abschluß des Ofens ohne Bedenken ist und nur eine starke Vermischung des Chlors mit Luft veranlaßt. Das mit Natrium beladene Blei wird

[1]) D. R. P. 145749 (1902).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 10, 561 (1904).
[3]) Ebenda 10, 566 (1904).
[4]) F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 9, 364 (1903); vgl. auch Elektroch. Ind. 1, 54 (1902).

dadurch, daß man in einen Seitenteil des Ofens, welcher mit dessen kommuniziert, Wasserdampf von 2,8 Atmosphären Druck einbläst, fortwä nach diesem Ofenteil angesaugt. Hier findet die Zersetzung statt, der D strahl bricht sich an der Wölbung der Zersetzungskammer und führt die setzungsprodukte in einen seitlichen Kanal, in welchem sich das Blei un geschmolzene Ätznatron darüber ansammelt, während der Wasserstoff seitlich herausbrennt. Das Blei kann in den unteren Ofenteil zurückfließen und von hier wieder unter die Oberfläche des geschmolzenen Salzes, belädt sic von neuem mit Natrium, gelangt nach dem Zersetzungsraum und läuft so der bewegenden Wirkung des Dampfstrahles dauernd und schnell durch den während das Ätznatron über eine Lippe der Sammelrinne ununterbrochen a in kleinen Behältern aufgesammelt, zwecks Absetzenlassens kleiner Menge dem rohen Salz stammender Magnesia einmal umgeschmolzen wird, und dan bald Handelsware von hoher Reinheit liefert.

Hier wird also jedes Wiederabdampfen des zum Lösen des Salzes ben Wassers vermieden, ein erheblicher Dampfbedarf ist aber trotzdem für Bew und Zersetzung des Bleinatriums auch hier vorhanden. Der Strom muß außer der zur Erzeugung von Chlor und Natrium erforderlichen Energie diejenige zur Schmelzung des Kochsalzes geben; die Badspannung ist dahe verhältnismäßig hoch und beträgt 6 bis 7 Volt. Die Stromausbeute beläuf auf 93 %, die Stromverluste rühren von einer in geringem Maße vor sich geh Wiedervereinigung von Chlor und Natrium her. Eine mit 3000 Pferdest nach diesem Verfahren arbeitende Anlage wird seit einigen Jahren in N Falls von den Brüdern ACKER dauernd betrieben.

Besondere Schwierigkeiten hat die Durchführung des Verfahrens da geboten, daß das entwickelte Chlor anfangs reichlich Salzsäure enthielt. entstammt einerseits der im Salz vorhandenen Feuchtigkeit, welche tei solche, teils nach ihrer elektrolytischen Zerlegung: $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows O + 2\,HC$ $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl$ reagiert, andererseits aber auch dem Wasserdampf de außen in den Ofen dringenden Luft. Durch scharfes Vortrocknen des sowie durch kräftige Luftzufuhr und dadurch vermutlich bewirkte schneller kühlung der Gase hat man die Salzsäurebildung hintangehalten, muß aber lich die zur Aufarbeitung stark verdünnten Chlors besonders geeigneten I cleverschen Chlorkalkapparate benutzen.

4. Elektrolyse wässeriger Bromidlösungen.

a) Theorie der Elektrolyse der Alkalibromide.[1])

Bei der Elektrolyse einer neutralen, nicht zu verdünnten Lösung Alkalibromids entsteht der oben allgemein gegebenen Theorie zufolge aus an der Kathode sich bildenden Alkalihydrat und dem an der Anode geschiedenen Brom im Elektrolyten Hypobromit. Ist schon bei der Ch elektrolyse an einer Platinanode im Anfang die anodische Sauerstoffentwic gering, so ist sie bei dem erheblich tieferen, zur Bromabscheidung erforder Anodenpotential zunächst verschwindend klein. Das von der Anode komr freie Brom bildet in der Anodennähe freie unterbromige Säure, und di dieser veranlaßte sekundäre Bromatbildung hat, wie wir oben sahen, einen hundertmal so großen Geschwindigkeitskoeffizienten als die Chloratbildung. E also hier auch in neutraler Lösung in der Nähe der Anode schon bald Beginn der Elektrolyse das Hypobromit reichlich durch sekundäre Reakti Bromat übergehen können, und zwar um so schneller, je höher seine K tration wird.

[1]) H. PAULI, Zeitschr. Elektroch. 3, 474 (1897); H. KRETZSCHMAR, ebenda 10, 802

iese von der Theorie angezeigte Möglichkeit tritt nun in neutraler, langsam ter Bromidlösung an einer platinierten Anode in der Tat ein, und zwar in laße, daß schließlich die Geschwindigkeit der sekundären Bromatbildung er Nachlieferung des Hypobromits erreicht, die Bromatbildung also gänz- sekundär erfolgt. Man überzeugt sich hiervon dadurch, daß unter den nten Bedingungen Hypobromit und bald nach Beginn der Elektrolyse auch at entstehen, ohne daß eine nennenswerte Sauerstoffentwicklung stattfindet, e ja einen besonderen Bromat bildenden Anodenvorgang anzeigen könnte. zeitlichen Verlauf der Hypobromit- und Bromatbildung bei der Elektrolyse starken, neutralen Bromidlösung an platinierter Anode zeigen die aus- genen Kurven in nebenstehender Zeichnung (Fig. 117).

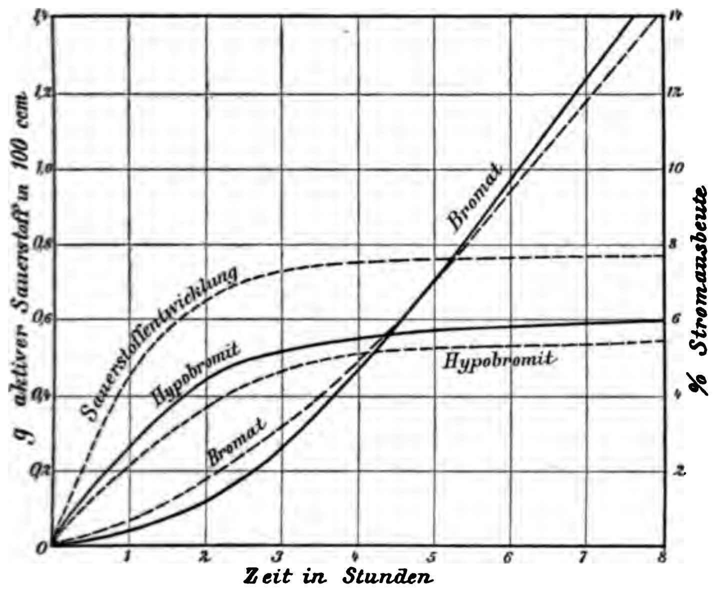


Fig. 117.

Da für die sekundäre Bromatbildung nicht, wie in neutraler Lösung an plati- ter Anode für den Eintritt der anodischen Chloratbildung, eine bestimmte zentration des Hypohalogenits abgewartet zu werden braucht, setzt die Bromat- ung sehr bald mit der Hypobromitbildung ein und verläuft nur zunächst etwas samer als diese, bis sie mit Zunahme der Hypobromitkonzentration die gleiche chwindigkeit wie die vom Strome bewirkte Nachlieferung des Hypobromits icht. Ganz ähnlich gestaltet sich auch der zeitliche Verlauf der Chlorat- ung in schwach saurer Lösung, also da, wo wir sekundäre Chloratbildung an- men mußten.

Da die Geschwindigkeit der sekundären Bromatbildung mit der Temperatur gen muß und auch, wie H. Kretzschmar feststellte und theoretisch begründete, gleiche mit sinkender Bromidkonzentration geschieht, so sind auch diese stände der Ausbildung höherer Hypobromitkonzentrationen ungünstig, dem igeren Überwiegen der Bromatbildung aber günstig. Gesteigerte Stromdichte eutet Erhöhung der Nachlieferungsgeschwindigkeit des Hypobromits, dieses muß eine höhere Konzentration annehmen, damit seine Umwandlungsgeschwindig- mit jener Schritt halten kann. Diese vom Versuche bestätigten Forderungen en, daß in neutraler Lösung dieselben Bedingungen die Anreicherung des

Hypobromits fördern wie die des Hypochlorits, obgleich die in beiden Fäl bestimmenden Vorgänge von verschiedener Art sind.

Es kann nun aber auch bei der Elektrolyse neutraler Bromidlösungen der Anode etwas stärkere Sauerstoffentwicklung eintreten und zwar einerseits platinierter Anode dann, wenn man den Elektrolyten sehr lebhaft rührt, anderseits ganz allgemein an glatter Platinanode. Stets aber hält sie sich hierbei engen Grenzen und umfaßt kaum mehr als 5 bis 7% der Stromarbeit.

Während unter den zuvor betrachteten, bei mäßiger Flüssigkeitsbewegung platinierter Anode eintretenden Verhältnissen stets gewisse Mengen freien Brom an der Anode sichtbar bleiben, tritt dies bei sehr schneller Durchrührung d Elektrolyten nicht hervor. Dann gelangt auch Hypobromit bis an die Anod und übt hier, wie wir oben sahen (Fig. 83, S. 346), eine geringe depolarisierend Wirkung aus, indem es die Konzentration des freien Broms an der Anode ver mindert und diejenige der OH' erhöht. Das zur Bromionenentladung an plati nierter Anode erforderliche Anodenpotential erlaubt den Beginn der Sauerstoff entwicklung aus fast neutraler, um so mehr also auch aus ganz schwach alkalische Lösung, und daher tritt sie ein. Da aber mit OH' auch BrO' an die Anode ge langt, können letzere Anionen auch von dem entweichenden Sauerstoff primä oxydiert werden. Je mehr aber diese Möglichkeit besteht, um so weniger Br_2 bzw. $KOBr$ kann an der Anode frei bleiben, um so geringer wird die Geschwindigkeit der sekundären Bromatbildung, und um so mehr tritt die primäre Bromatbildung in den Vordergrund. Diese erfolgt mit solcher Stromausbeute, daß jetzt die Hypobromitkonzentration unterhalb des Betrages bleibt, welcher bei überwiegend sekundärer Bromatbildung im Elektrolyten schließlich konstant wird.

Auch bei sehr kleiner OH'-Konzentration kann die Sauerstoffentwicklung an einer glatten Platinanode eintreten, da deren Potential, wie Fig. 83 zeigte, auch bei der Bromidelektrolyse verhältnismäßig hoch liegt. Da aber mit zunehmender Hypobromitkonzentration die OH'-Konzentration im ganzen Elektrolyten steigt, muß sie auch an der Anode größer werden, infolgedessen steigt am glatten Platin die anodische Sauerstoffentwicklung mit der Hypobromitkonzentration an und wird mit ihr konstant, wie es die auf glattes Platin bezüglichen, gestrichelten Kurven in Fig. 117 dartun. Einer gesteigerten OH'-Konzentration muß auch eine höhere BrO'-Konzentration an der Anode entsprechen; es kann daher jetzt, aber wohl nur in kleinem Maße, auch BrO' primär oxydiert werden, so daß die Hypobromitkonzentration nicht ganz so weit ansteigt wie an platinierter Anode, wenn an solcher keine wesentliche Sauerstoffentwicklung stattfindet.

Zum Unterschied von der elektrolytischen Entstehung des Chlorats in neutraler Lösung ist aber hervorzuheben, daß die Sauerstoffentwicklung für die Bromatbildung nicht notwendig ist. Gesteigerte Temperatur, welche ja die alsbald mit der Bromentladung einsetzende sekundäre Bromatbildung stark beschleunigt, erlaubt z. B. bei 50° im neutralen Elektrolyten eine nur so geringfügige Hypobromitkonzentration, daß die Sauerstoffentwicklung auch an glatter Anode nicht 1% der Stromarbeit übersteigt; hier also entsteht das Bromat wieder so gut wie ausschließlich sekundär.

Der außerordentlichen Schnelligkeit, mit welcher sich die Bromatbildung rein chemisch schon bei ganz schwacher Ansäuerung einer Hypobromitlösung vollzieht, entspricht es, daß schon eine sehr kleine Wasserstoffionenkonzentration in einer stromdurchflossenen Bromidlösung die Konzentration des Hypobromits auch bei gewöhnlicher Temperatur so niedrig hält, daß an glatter Anode kaum mehr Sauerstoff auftritt, und die Bromatbildung mit etwa 99% Stromausbeute verläuft. Es genügt hierzu, daß man den bei der Bromidelektrolyse behufs Vermeidung der Reduktion unerläßlichen Chromatzusatz dem Elektrolyten in Gestalt von 0,2 g Kaliumbichromat auf 100 ccm erteilt.

Eine etwas stärkere **alkalische** Bromidlösung gibt im Anfange der Elektrolyse stets zur Sauerstoffentwicklung Veranlassung. Diese kann aus $^1/_1$-n-alkalischer

ung am glatten Platin bei —0,86 Volt, am platinierten bei —0,66 Volt innen, während das Potential $Br_2/3n$-KBr, mit Br_2 gesättigt, bei —1,10 Volt t. Die bei der Sauerstoffentwicklung stets eintretende starke Steigerung des denpotentials und die depolarisierende Wirkung von OH' auf die Bromladung bringen es aber zuwege, daß diese auch in alkalischer Lösung alsbald h Beginn der Elektrolyse einsetzt. Da das dabei abgeschiedene Brom aber r an der Anode verbraucht, muß der Umfang der Bromentladung noch zunmen, der der Hydroxylentladung aber zurücktreten. Es kommt nun sehr an Alkalikonzentration, Stromdichte und die Geschwindigkeit, mit welcher der der Anode veränderte Elektrolyt von hier wieder fortgeführt wird, wie der rlauf der Elektrolyse sich gestaltet.

Sorgt man in etwa $^1/_1$-n-alkalischer Lösung für energisches Durchrühren des ektrolyten, so werden an der Anode freies Brom und unterbromige Säure in r so geringen Mengen bestehen, daß eine nennenswerte sekundäre Bromatdung nicht eintritt. Dagegen gelangen BrO' an der Anode zur primären ydation. Diese aber verläuft auch in etwas stärkerer Hypobromitlösung nicht t solcher Geschwindigkeit, daß alles an der Anode auftretende Hypobromit fort auch oxydiert werden müßte. Dieses kann sich im Elektrolyten anichern, bis hier seine Konzentration so groß wird, daß an der Anode so el Hypobromit oxydiert wie neu gebildet wird. Bis dies erreicht ist, steigt r anodische Sauerstoffverbrauch, es nimmt also jetzt die Sauerstoffentwickng bei zunehmender Hypobromitkonzentration ab. Die letztere aber kann er durchaus nicht auf so kleinen Werten verharren wie die Hypochloritkonntration bei der Elektrolyse alkalischer Chloridlösungen. Der vollkommenen erschiedenheit der Anodenvorgänge, welche in beiden Fällen die Halogenatldung herbeiführen, entspricht es ferner, daß der Einfluß der Temperatur nd der Stromdichte auf die primäre Bromatbildung gerade der entgegensetzte wie auf die Chloratbildung in alkalischer Lösung (vgl. S. 367—369) t, d. h. mit gesteigerter Temperatur bzw. mit abnehmender Stromdichte wird ie erreichbare Konzentration des Hypobromits auch in alkalischer Lösung leiner, weil beide Umstände die primäre Oxydation einer Hypobromitmenge fördern.

Das Gegenstück zu dem eben erörterten Falle der Bromidelektrolyse in alkalischer Lösung tritt ein, wenn die Alkalität der Lösung geringer, z. B. 0,3-normal, die Stromdichte hoch ist, und die Bedingungen für rasche Erneuerung ler anodisch veränderten Lösung ungünstig sind. Letzteres ist z. B. bei mäßiger Bewegung der Elektrolyten und bei Benutzung einer platinierten Anode der Fall; das diese bedeckende Platinmohr kann leicht durch seine schwammige Beschaffenheit abgeschiedenes Brom in freiem Zustande enthalten, trotz alkalischer Reaktion der umgebenden Lösung. Dann kann an der Anode die OH'-Konzentration so klein werden und bleiben, daß dauernde nennenswerte Sauerstoffentwicklung nicht stattfindet, und nur die an der Anode neben Br_2 vorhandene $HOBr$ ankommendes Hypobromit sekundär in Bromat verwandelt. Da aber in alkalischem Elektrolyten das Verhältnis $\frac{HOBr}{BrO'}$ nahe an der Anode kleiner sein muß als unter gleichen Bedingungen in neutraler Lösung, so muß dort die Bromatbildung langsamer verlaufen als hier, d. h. die Hypobromitkonzentration muß unter den gedachten Bedingungen höher steigen als in neutraler Lösung. Auch dies entspricht den tatsächlich beobachteten Verhältnissen und zeigt wieder den großen Unterschied zwischen dem Verlauf der Bromid- und Chloridelektrolyse in alkalischer Lösung, in welcher bei der letzteren mit zunehmender Alkalität stets die Hypochloritkonzentration abnimmt.

Zwischen beiden Grenzfällen sind nun bei der Elektrolyse alkalischer Bromidlösungen je nach den Versuchsbedingungen die mannigfachsten Erscheinungen

möglich und auch in dem von der Theorie angezeigten Sinne beobachtet. Stets aber führt das Zusammenwirken von sekundärer und primärer Brom-bildung dahin, daß es bei der Elektrolyse alkalischer Bromidlösungen zu sehr erheblichen Sauerstoffentwicklung nicht kommt, und diese den Betrag 10 % der Stromarbeit kaum überschreitet, die elektrolytische Bromatdarstellung stets mit sehr guter Stromausbeute möglich ist. Hypobromit kann elektrolytisch in etwa äquivalenter Konzentration hergestellt werden wie Hypochlorit, aber schlechterer Stromausbeute als dieses, da stets die Bromatbildung sehr bald Beginn der Elektrolyse in beträchtlichem Umfange einsetzt.

b) Technische Anwendungen der Elektrolyse von Bromidlösungen

α) Darstellung von Bromaten. Eine technische Anwendung findet Elektrolyse der Alkalibromidlösungen für die Herstellung der als Bromüberträger zu sonstigen Oxydationen benutzbaren bromsauren Alkalisalze, deren Gewinnung auf diesem Wege eine außerordentlich einfache ist. Nach den voraufgehenden theoretischen Erörterungen wird man dabei von der Elektrolyse alkalischer Bromidlösungen absehen, da hier durch Sauerstoffentwicklung Stromverluste eintreten; das tritt, wenn man nicht bei höherer Temperatur arbeitet, auch in neutraler Lösung an glatten Platinanoden ein. Da die Benutzung platinierter Anoden — anderen Umständen abgesehen — sich deshalb hier verbietet, weil auskristallisierende Bromate sich zunächst auf und in der Platinierung festsetzen und durch erhebliche Störungen veranlassen, so tut man gut, zur elektrolytischen Bromatgewinnung eine durch etwas Bichromat ganz schwach saure, nicht schwache Bromidlösung zu verwenden. Als Anodenmaterial kommt hier glattes Platin in Betracht, vielleicht auch das geschmolzene Eisenoxyduloxyd. Weil Benutzung des genannten Elektrolyten anodisch kaum Sauerstoff auftritt, könnte man auch an die Anwendung von Kohlenanoden denken. Da aber zumal Kaliumbromat ziemlich schwer löslich ist und leicht an und in der Kohle kristallisiert, dabei aber die Anode zerbröckeln, ja ganz zersprengen kann, dürfte sich die Anwendung von Kohlenanoden hier kaum empfehlen. Als Kathodenmaterial besitzt hier die Kohle dieselben Vorzüge wie für die Chloratherstellung. Arbeitet man mit einer glatten Platinanode, so gelingt bei Stromdichten z. von 0,4 bis 0,15 Amp/qcm die elektrolytische Bromatdarstellung aus dem gegebenen Elektrolyten mit nahezu der theoretischen Stromausbeute.

β) Gewinnung von Brom. Auch für die technische Gewinnung des freien Broms spielt dem Anschein nach die Elektrolyse eine beträchtliche Rolle. Für die Darstellung dieses Elementes kommt wesentlich die Endlauge, welche von der Gewinnung der Kalisalze abfließt, in Frage. Diese enthält neben viel Chlormagnesium (30 bis 32 %), einige Prozente an Magnesiumsulfat, Kalium- und Natriumchlorid, und 0,2 bis 0,3 % Brom als Bromid. Früher geschah die Abscheidung des Broms aus solchen Lösungen allgemein durch Einleiten von Chlor: $Cl_2 + 2\,Br' \rightarrow Br_2 + 2\,Cl'$, wobei leicht eine Entstehung von etwas Chlorbrom eintritt. Diese chemische Entbromung beruht darauf, daß das Chlor ein erheblich höheres Potential besitzt als das Brom. Deshalb muß dieses auch durch Elektrolyse vor dem Chlor abgeschieden werden. Es kann daher der Strom bei guter Bewegung des Elektrolyten diesen an der Anode, zumal bei geringer Stromdichte, praktisch fast völlig entbromen, ehe er die Chlorentladung beginnt. Damit nun aber auf ein gegebenes Lösungsvolumen keine größere Strommenge kommt, als zur Abscheidung seines kleinen Bromgehalts erforderlich ist, muß der Elektrolyt einen von bestimmter Stromstärke durchflossenen Apparat mit einer dieser letzteren entsprechenden Geschwindigkeit durchströmen.

[1]) H. Kretzschmar, a. a. O.

[...]ese im Verhältnis zur Strommenge zu klein, so kann wohl auch hier Chlor-[...] entstehen.

Eine hierfür dienende Anordnung ist von A. WÜNSCHE [1]) durchgearbeitet [...]auf den KONSOLIDIERTEN ALKALIWERKEN in Westeregeln von 1894 an eine [...] von Jahren in Betrieb gewesen. Die aus Zement hergestellten recht-[...]en Bäder (50 × 60 cm bei 32 cm Tiefe) sind abgedeckt, und in dem Deckel [...] mehrere breite und parallele Rinnen eingeschnitten, welche jede eine An-[...] Öffnungen tragen. In diese sind zylindrische Tonzellen mit ihrem oberen [...]de dicht eingegossen und hängen bis fast auf den Boden des Bades herab. [...]iesen Tonzellen befinden sich die Kathoden. Außerhalb der Tonzellen und [...]chen ihnen senkrecht angeordnet, sind als Anoden eine Anzahl Kohlenstäbe [...]as Innere des Bades eingeführt, während ihr oberer Teil zwischen den die [...]odenzellen tragenden Rinnen aus dem Deckel herausragt und in diesen mit [...] eingekittet ist.

Der Elektrolyt fließt nun, und zwar etwa 80° heiß, durch den Anodenraum; [...] wird das Brom abgeschieden, bleibt in der Flüssigkeit gelöst und wird [...]er durch Dampfdestillation entzogen, nachdem sie aus dem Anodenraum in [...]n Kolonnenapparat übergeführt ist. Die entbromte Lauge wird auf die Rinnen [...] das Elektrolysiergefäß abschließenden Deckels geleitet, durchströmt alle Ka-[...]denzellen und läuft dann ab, wobei noch ihre Wärme zur Anheizung frischer, [...]im Gegenstrom entgegengeführter Lauge ausgenutzt wird.

In den Kathodenzellen scheidet sich Wasserstoff ab, und entsteht Magnesia. [...]rde diese sich auf der Kathode niederschlagen, so erhielte diese sehr bald [...]e, schlecht leitende Überzüge dieses Oxyds. Da aber die sich bildende [...]ge Magnesia nur dem abgeschiedenen Brom entspricht, also klein ist im [...]gleich zum Chlormagnesiumgehalt des Elektrolyten, so kann sie sich in diesem [...]n, falls die Kathoden energisch von der Lauge bespült werden. Hierin [...] eine große Schwierigkeit des Verfahrens, und die Einrichtung der Kathoden [...] so getroffen sein, daß an ihnen geringe Stromdichte herrscht und der [...]trolyt rasch vorbeiströmt. Man hat deshalb anfangs als Kathoden Kohlen-[...]e benutzt und den Elektrolyten an ihnen herab und dann in ihnen wieder [...]uf und zur nächsten Zelle strömen lassen. Als zweckmäßiger aber hat es sich [...]esen, die Tonzellen durch eine Scheidewand aus Holz zu teilen, welche den [...]trolyten zwingt, an einer senkrecht eingeführten Kupferkathode entlang zu-[...]chst abwärts und dann (wohl an einer zweiten Kathode hin) wieder aufwärts [...]e Tonzelle zu durchströmen. Trotzdem muß ein Bad von Zeit zu Zeit ab-[...]tellt werden, damit die auf den Kathoden allmählich entstandenen Magnesium-[...]rzüge mit Salzsäure entfernt werden.

Jedes der 40 bis 45 Bäder, welche in der hier beschriebenen Anlage hinter-[...]ander geschaltet waren, arbeitete mit 150 Ampere und 3,4 Volt, während je [...]bm Lauge in 24 Stunden den Anoden- und den Kathodenraum durchströmten. [...] Stromdichte war, wie es die Natur des Verfahrens bedingt, an beiden [...]ktroden nur klein, 0,0115 Amp/qcm. Die Stromausbeute an rektifiziertem, [...]orfreiem Brom beträgt 68 bis 70 %, so daß die ganze Anlage in 24 Stunden [...]r 300 kg Brom aus 160 bis 180 cbm Abfalllauge erzeugen konnte. Ein großer [...]ngel des Apparates dürfte in der Benutzung der Tonzellen bestanden haben, [...]che der heißen Chlormagnesiumlauge kaum auf die Dauer standhalten können.

Eine andere Einrichtung ist diejenige von H. KOSSUTH [2]), welche z. B. in einer [...]furter Fabrik in Betrieb gesetzt ist. Der Apparat ist ein langgestrecktes, aus [...]aitplatten oder Zement hergestelltes Bad, in welchem eine Anzahl Kohlen-[...]tten als Mittelleiter angeordnet sind, und zwar so, daß sie auf dem Boden des

---

[1]) Jahrbuch f. Elektroch. 7, 347 (1899).
[2]) D. R. P. 103644 (1897); Zeitschr. Elektroch. 6, 240 (1899).

Bades aufstehen und über die Oberfläche des Elektrolyten herausragen, wi sie abwechselnd an eine Seite des Bades sich anlehnen und auf der anderen Spielraum von einigen Zentimetern freilassen, ähnlich wie es in einem ältere KELLNER zur Herstellung von Bleichlauge angegebenen Apparate (S. 379) da war. Der etwa 60° warme Elektrolyt durchfließt mit großer Schnelligke Zickzack um die Elektroden herum das Bad. Hierbei wird an der Anode abgeschieden, an der Kathode entsteht Magnesia, welche in erheblichem sich abscheidet, und an die Oberfläche des Elektrolyten steigt, andererseits auch Magnesiumoxychlorid in der Lösung bildet. Die ungelöste Magnesi giert nicht merklich mit dem Brom, wird aber vor der Destillation der I durch Absitzenlassen aus ihr entfernt. Inwiefern das Oxychlorid zur Br bildung Anlaß geben kann, ist eine noch offene Frage. Es scheint jede daß eine weitgehende Entbromung der Lösung auch bei diesem Apparat er wird, allerdings nur mit sehr erheblichen Stromverlusten. Diese dürft erster Linie durch die zwischen den einzelnen Elektroden eintretenden N schlüsse, dann aber auch dadurch veranlaßt sein, daß gelöstes Brom a Kathode wieder zu Bromion reduziert wird. Die Stromausbeute wird dahe nur ausnahmsweise den in der Patentschrift genannten Betrag von 50% erre Es ist aber möglich, daß dieser Mangel gegenüber der Einfachheit und I haftigkeit des Apparates sich nicht zu stark fühlbar macht.

In theoretischer wie technischer Hinsicht verdient die elektrolytische darstellung aus den Abfalllaugen der Kaliindustrie noch weitere Bearbeitun

5. Elektrolyse wässeriger Lösungen der Alkalijodide.[1]

Von den Halogenen hat das Jod das niedrigste Potential, es ist dahe besonders leicht an der Anode abscheidbar. Da hierbei auch am glatten keinerlei nennenswerter Potentialanstieg eintritt, so besteht, sofern nich stark verdünnte Jodidlösungen an der Anode zur Elektrolyse gelangen, hie in alkalischer Lösung nicht die Möglichkeit der anodischen Sauerstoffentwi

Bei der Elektrolyse einer neutralen Jodkaliumlösung verbleibt stets Jod im Elektrolyten, da, wie wir oben gesehen haben, äquivalente Meng und Alkali zu den Gleichgewichten

$$(8c) \qquad \left\{ \begin{array}{l} J_2 + OH' \rightleftarrows HOJ + J' \\ HOJ + OH' \rightleftarrows JO' + H_2O \end{array} \right\}$$

sich umsetzen, in denen reichliche Mengen Jod und freies Alkali noch nebenei bestehen bleiben. Die daneben vorhandene unterjodige Säure führt ab Hypojodit mit außerordentlicher Geschwindigkeit sekundär in Jodat übe Produkt der Elektrolyse ist also sehr bald nach deren Beginn allein diese während Jod neben stets nachweisbaren sehr kleinen Mengen unterjodig Verbindungen in konstanter Konzentration im Elektrolyten bleibt.

Fügt man diesem wachsende Mengen Alkali zu, so verschiebt man Gleichgewichte zugunsten des Hypojodits und verlangsamt zugleich die Jodatb da das Verhältnis $\frac{HOJ}{JO'}$ immer kleiner wird. Wie schon oben (S. 35 tont wurde, ist die Geschwindigkeit der chemischen Jodatbildung so groß auch in alkalischer Lösung das Hypojodit höchst unbeständig ist. Dasselbe daher auch bei der Elektrolyse in alkalischer Lösung keines besonderen dischen Vorganges, der es in Jodat verwandelt, sondern geht auch hier von sekundär, in dieses über. Da aber das Hypojodit in alkalischer Lösung ste

[1]) F. FOERSTER und K. GYR, Zeitschr. Elektroch. 9, 215 (1903).

Zeit braucht, um sich in Jodat zu verwandeln, so kann man dasselbe sorgfältiger Analyse des Elektrolyten als erstes Produkt der Elektrolyse n, und auch hier wieder finden, daß bei fortgesetzter Elektrolyse die itkonzentration immer langsamer zunimmt und schließlich konstant wird, das anfänglich kaum wahrnehmbare Jodat immer reichlicher entsteht ließlich allein ine Konzen- ermehrt. Dies egt durch die in Fig. 118; ezogenen Kur- iehen sich auf — 1° und 0,5 an einer leb- wegten Wink- Drahtnetz- le in 2-*n*-*KOH*, -*KJ*- Lösung arte Elektro- e größer die indigkeit der ren Jodatbil- n Elektrolyten geringer also Alkalität oder r seine Tem- ist, um so ist die Kon- n, bis zu wel- as Hypojodit : die punktier- ven in Fig. 118 beziehen sich z. B. auf eine 33° warme 1-*n*-*KOH*, -Lösung, während im übrigen die auch für die ausgezogenen Kurven Bedingungen vorhanden waren. Die Jodatbildung bei der Elektrolyse kaliumlösungen erfolgt also unter allen Umständen sekundär.

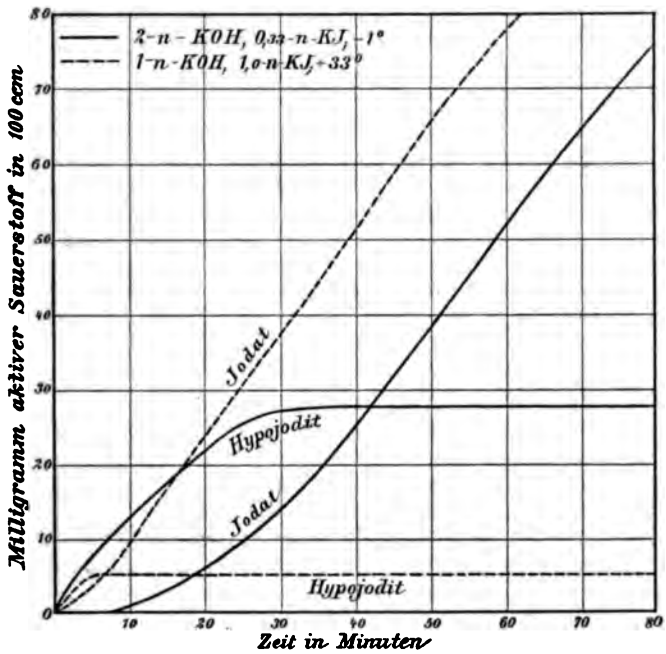


Fig. 118.

ht man nur die wesentlichen Vorgänge bei der elektrolytischen Ent- der Halogenate in Betracht, so gelangt man zu folgender vergleichenden enstellung:

eht	in schwach saurer Lösung	in neutraler Lösung	in stärker alkalischer Lösung
t	sekundär	durch anodische Entladung von ClO'	
t	sekundär		durch anodische Oxydation von BrO'
	sekundär		

Maße, wie mit steigendem Atomgewicht der Halogene die Geschwindigkeit chemischen Halogenatbildung wächst, überwiegt diese auch immer mehr elektrolytischen Entstehung der Halogenate. Auch die Tatsache, daß Oxydation beim Hypobromit, nicht aber beim Hypochlorit, stark hervor- cheint in Parallele damit, daß jenes mit viel größerer Schnelligkeit als n seiner eigenen Säure oxydiert wird.

die Darstellung jodsaurer Salze ist die Elektrolyse von Jodkalium- der einfachste und ausgiebigste Weg. Da bei Benutzung neutraler Jod-

kaliumlösungen leicht freies Jod auf der Anode sich abscheidet oder in d kristallisierende Jodat gelangt, so elektrolysiert man zweckmäßiger alkalische lösungen, z. B. eine solche mit 15 bis 25 g KJ und 0,2 g K_2CrO_4 in 1(welche durch freies Alkali etwa 0,5-normal ist. Als Anode benutzt m möglichst glattes Platinblech und arbeitet mit nicht zu hoher Stromdicht 0,01 Amp/qcm, so lange bis eintretende Sauerstoffentwicklung unter starker rung der Klemmenspannung die Stromausbeute unter die theoretische her Es scheidet sich dabei, sei es, daß man Kalium- oder Natriumjodid el siert, das schwer lösliche Jodat reichlich ab, und der Elektrolyt kann na gänzung seines fast völlig aufgebrauchten Jodidgehaltes zu einer weiteren Op dienen. Ist die Stromdichte zu hoch oder die Anode zu rauh, so überzi sich mit einem dichten Diaphragma von Jodat, hinter welchem nur eine se dünnte Jodidlösung unter reichlicher Sauerstoffentwicklung und starkem Spar verbrauch zur Elektrolyse gelangt.

6. Quantitative Trennung und Bestimmung der Halogene du Elektrolyse.

Angesichts der großen Unterschiede, welche die Halogenpotentiale einander zeigen, liegt der Gedanke nahe, das so schwierige Problem der tativen Trennung ihrer Ionen auf dem Wege der Elektroanalyse mittels abge Anodenpotentials zu versuchen. Beruhen doch auch die mancherlei zur d Trennung der Halogene angegebenen Arbeitsweisen darauf, daß man Oxyd mittel von abgestuftem Oxydationspotential auf die Halogenionen einwirken Bedenkt man aber, daß das Oxydationspotential eines Oxydationsmittels ii lauf seiner Wirksamkeit abnehmen muß, man aber eher eines steigenden Po bedarf, um auch die letzten Mengen eines Halogenions zum Halogen z dieren, und wie stark Oxydationspotentiale durch Konzentrationsveränderung einflußt werden, so erkennt man, wie unsicher leicht solche Methoden geg stark wechselnden Anforderungen sein können, und daß es günstiger wäre, Anwendung genau regulierbarer Anodenpotentiale die Trennung der ei Halogene zu vollziehen. Allerdings stehen auch der Durchführung diese gabe mancherlei so beträchtliche Schwierigkeiten im Wege, daß die Lösu Problems bisher nur teilweise gelungen ist.

Für die Zersetzungsspannungen $^1/_1$-normaler Halogenwasserstoffsäure folgende Werte gefunden[2]):

$^1/_1$-n-HCl	1,31 Volt
$^1/_1$-n-HBr	0,94 Volt
$^1/_1$-n-HJ	0,52 Volt.

Daß diese Werte niedriger liegen als die auf die Normalwasserstoffelektro zogenen Halogenpotentiale (S. 341, vgl. auch S. 343) darf nicht überrasch diese sich ja auf den Zustand der Sättigung der Lösung mit Halogen be der erste geringe Stromdurchgang durch eine Halogenidlösung aber die l um die Anode mit dem freien Halogen gewiß noch nicht sättigen wird.

In Anbetracht der Werte der Zersetzungsspannungen sollte der Stron aus einer sauren, durch $H^{\cdot}$ $^1/_1$-normalen Jodidlösung alles Jod und merkliche Spur Brom abscheiden, solange seine Spannung etwa 0,93 Volt

[1]) F. A. Gooch, Ber. d. d. chem. Ges. Ref. 23, 436, 708 (1890); P. Jannas K. Aschoff, Zeitschr. anorg. Ch. 1, 144 (1892); 5, 8 (1893); P. Jannasch und E. 15, 66 (1897); F. W. Küster, Chem. Centralbl. 1898, 2, 311; H. Ditz und B. M. Marc Chem. Ztg. 28, 271 (1904).

[2]) M. Le Blanc, Zeitschr. phys. Ch. 8, 299; 12, 333; E. Bose, Zeitschr. Elektroch. (1898); W. Nernst, Theoret. Ch. 4. Aufl. 712.

schritte, und dann, nachdem er dies vollzogen, alles Brom ohne jede merk- Spur Chlor in Freiheit setzen, wenn man eine Spannung von höchstens etwa Volt an die Elektroden anlegt. Ganz abgesehen davon, daß hierbei die lichkeit der Entstehung von Bromjod bzw. Chlorbrom ganz außer Betracht en, also die Angelegenheit vielleicht auch theoretisch weniger einfach ist, es auf den ersten Blick scheinen möchte, so stellt sich der praktischen führung des Verfahrens der Umstand in den Weg, daß das im Elektrolyten lösende, in Freiheit gesetzte Halogen an der Kathode wieder zu seinem reduziert wird, also schließlich ein stationärer Zustand eintritt, in welchem am der Anode abgeschiedene Halogen an der Kathode wieder ionisiert . Bei der rein chemischen Trennung der Halogene durch verschiedene dationsmittel tritt diese Störung nicht ein; in saurer Lösung gebührt daher em Verfahren der Vorzug.

Man hat auch versucht, die Elektrolyse so durchzuführen, daß die Halogene der Anode gebunden werden. Das einfachste Mittel hierfür ist die Benutzung r Silberanode, am besten eines Silberdrahtnetzes[1]). An einer solchen wird das Halogenion nicht entladen, sondern es wird durch die von der Anode in Elektrolyten übergehenden Silberionen gefällt. Die dabei niedergeschlagenen erhalogenide haften so fest auf dem Silber, daß sie ohne weiteres durch die richtszunahme der Anode ermittelt werden können. Das zur quantitativen Ab- eidung eines Halogens aus einer Halogenidlösung nach diesem Verfahren er- lerliche Potential findet man aus der in der angewandten Halogenidlösung lichen Konzentration der Silberionen. Das Potential des Silbers für die erionenkonzentration 1 beträgt $-0{,}77$ Volt. Es ist also, indem wir den otischen Druck der Silberionen in ihrer 1-normalen Lösung gleich 1 setzen,

$$\varepsilon_k = 0{,}058 \log \frac{P}{1} = -0{,}77 \text{ Volt} \quad ,$$

s (S. 103) folgt, daß für die Konzentration $c_{Ag^\cdot}$ der Silberionen das Potential ilbers

$$\varepsilon_k = (-0{,}77 - 0{,}058 \log c_{Ag^\cdot}) \text{ Volt}$$

t. Nehmen wir die Konzentration des Jodidjods in den zu analysierenden gen $= c_{J'}$ an, und sei dieselbe gering genug, daß die elektrolytische iation des Jodids als eine vollständige angenommen werden darf, so muß $c_{J'}$ gleich dem Löslichkeitsprodukt L des Jodsilbers sein (S. 57)

$$c_{Ag^\cdot} \times c_{J'} = L \quad .$$

Die Löslichkeit von Jodsilber in Wasser beträgt nach Leitfähigkeitsmessungen 1,5 · 10^{-8} Mol AgJ in 1 Liter[2]), das Produkt $c_{Ag^\cdot} \times c_{J'}$ in dieser Lösung o

$$c_{Ag^\cdot} \times c_{J'} = L = (1{,}5 \cdot 10^{-8})^2 \quad .$$

Demnach ergibt sich für das fragliche Potential

$$\varepsilon_k = -0{,}77 - 0{,}058 \log \frac{(1{,}5 \cdot 10^{-8})^2}{c_{J'}} \quad .$$

Sei nun die angewandte Jodidlösung 0,03-normal gewesen, und sollte das is auf 0,1 % seiner Menge genau gefunden werden, so ergibt sich, daß das enpotential hierbei mindestens:

$$\varepsilon_k = -0{,}77 + 0{,}82 = +0{,}05 \text{ Volt im Anfang, und}$$

$$-0{,}77 + 0{,}64 = -0{,}13 \text{ Volt am Schlusse der}$$

olyse betragen muß. Ähnlich ergibt sich aus den Löslichkeiten von Brom-

1) G. VORTMANN, Monatshefte f. Chemie 15, 280 (1894).

2) F. KOHLRAUSCH, Zeitschr. phys. Ch., 50, 355 (1905).

silber (= 4,5 · 10^{-7} Mol im Liter) und von Chlorsilber (= 1,06 · 10^{-5} M Liter), daß die Elektrolyse einer 0,03-normalen Lösung eines Bromids Chlorids an einer Silberanode bei Potentialen, welche nicht positiver als Volt bzw. —0,28 Volt sind, beginnen kann. Man sieht, die Potentiale hier einander sehr nahe, und es ist z. B. die genaue Bestimmung kleiner M von Jod neben viel Brom nicht durchführbar, während etwa gleiche Menge selben sich nach diesem Verfahren, wenn auch nur angenähert, trennen la Praktisch würde man dabei so verfahren, daß man bestimmte Badspan anwendet. Deren Betrag ergibt sich aus dem zulässigen Grenzwerte des A potentials und aus dem durch die Wasserstoffionenkonzentration der Lösu gebenen Kathodenpotential. Letzteres hält man natürlich konstant, indem eine bleibende Ansäuerung des Elektrolyten aufrecht erhält, eine pla Kathode anwendet und die depolarisierende Wirkung des Luftsauerstoffs Arbeiten in einer Wasserstoffatmosphäre ausschließt.

Günstiger als in saurer Lösung liegen, wie man vermuten möchte, elektrolytische Trennung der Halogene die Bedingungen in neutraler ode lischer Lösung. Nimmt man an, daß an der Kathode einer neutralen halogenidlösung während der Elektrolyse $^1/_1$-normale Alkalilauge vorhand so ergeben sich die für $^1/_1$-normale Alkalihalogenidlösungen erforderliche setzungsspannungen aus denen der Halogenwasserstoffsäuren durch Additi Kette $H_2/{}^1/_1$-n-Säure$/{}^1/_1$-n-Alkali$/H_2$ = 0,82 Volt; es ergibt sich dann für n Lösungen die Zersetzungsspannung

der Alkalichloride = 2,13 Volt,
der Alkalibromide = 1,75 Volt,
der Alkalijodide = 1,34 Volt.

Die hier hervortretenden, beträchtlichen Unterschiede in der Abscheid der Halogene können nun aber für ihre Trennung nur teilweise nutzbar g werden. Man muß nämlich, um spurenweiser Verflüchtigung der Halogene beugen, in schwach alkalischer Lösung arbeiten, und schwach alkalisch w Elektrolyt auch durch die anfangs stets eintretende Bildung der Hypohalogeni beim Arbeiten mit begrenztem Elektrodenpotential stets nur kleine Strom auftreten, wird auch eine kleine Alkalität der Lösung sich an der Anode machen. Etwas reichlicher vorhandene OH' aber wirken, wie wir aucl schon sahen, depolarisierend auf die Halogenentladung. Erfolgt diese bei wart von Alkali, so entsteht an der Anode stets Hypohalogenit. Dieses ü seinerseits ein Oxydationspotential aus. Liegt dieses für Spuren des halogenits noch ein wenig positiver als das von außen angelegte Anodenpo so wird der Strom bei diesem so lange Hypohalogenit liefern, bis das Anw von dessen Konzentration veranlaßt, daß sein Oxydationspotential das A potential erreicht. Dann sollte der Stromdurchgang aufhören. Jedoch i stets Hypohalogenit von selbst in Halogenat übergeht, wird es auch jet Strome nachgebildet werden durch Halogenentladung. Bei einem erheblicl dem eben gedachten liegenden Anodenpotential wird das gleiche Halog so weit entladen, daß eine sehr geringe Hypohalogenitkonzentration entstel diese nur äußerst langsam von selbst verschwindet, wird jetzt das ge Halogen praktisch nicht mehr entladen. Je tiefer nun das Oxydationsp einer z. B. 0,1-normalen, alkalischen Hypohalogenitlösung unter dem H potential liegt, bei um so tiefer unter dem letzteren liegenden Anoden tialen kann in alkalischer Lösung das betreffende Halogen noch vom abgeschieden werden. Wir sahen nun oben, daß es sehr verschiedene K trationen sind, in denen freie Halogene gegenüber ihren Hypohalogenitlö

[1]) H. SPECKETER, Zeitschr. Elektroch. 4, 542 (1898).

…en können; es muß also der Abstand der Halogenpotentiale von den auf …lente Konzentrationen bezogen zu denkenden Potentialen der Hypohalo… ein sehr verschiedener und zwar beim Chlor am größten, beim Jod am …ten sein.

Dieser Abstand aber bestimmt die depolarisierende Wirkung einer be…ten OH'-Konzentration auf die Halogenentladung nicht allein. Es spricht …i auch die Geschwindigkeit mit, mit der das Hypohalogenit im Elektrolyten …windet. Diese ist in alkalischer Lösung für Hypochlorit und Hypobromit … gleich gering; beide Salze sind dann etwa gleich beständig. Daraus folgt, … eine gewisse Alkalität der Lösung die Chlorentladung viel stärker erleichtern … als die Bromentladung. Im ersteren Falle ist in $^1/_1$-*n*-alkalischer Lösung Depolarisation so stark, daß (vgl. S. 367) beim Anodenpotentiale —0,93 bis …99 Volt schon nachweisbare Hypochloritbildung eintritt, also bei einem sogar … unter dem Brompotential liegenden Werte des Anodenpotentials. Infolge…en ist die genaue Trennung von Brom und Chlor auch in schwach alkalischer …ng bei einem zwischen dem Brom und dem Chlorpotential liegenden Anoden…tial nicht möglich.

Wohl aber gelingt in der Lösung ihrer Alkalisalze durch Elektrolyse mit …er Genauigkeit die Trennung des Jods vom Brom und Chlor, wie E. Müller[1] …estellt hat. Man benutzt eine platinierte Anode und eine aus Platindraht …ehende Kathode, fügt dem 0,01 bis 0,1-*n*-alkalisch gemachten Elektrolyten zur …meidung der Reduktion des Jodats auf 100 ccm 1 bis 2 Zentigramm Kalium…omat zu und elektrolysiert mit einer Spannung von 1,6 Volt 20 bis 24 Stunden …. Dann ist auch bei Gegenwart von Bromid in $^1/_1$-normaler Konzentration … bei Sättigung der Lösung mit Chlorid alles Jodid in Jodat verwandelt, ohne … von einem der anderen Halogene eine Sauerstoffverbindung entstanden ist. … oxydimetrische Bestimmung des Jodats, bei welcher die Menge des zu…etzten Chromats in Rücksicht zu ziehen ist, gibt auf jedes vorhanden ge…ene Äquivalent Jodidjod 6 Äquivalente Jodatsauerstoff. Die letzten Jodmengen …den immer schon unter beginnender Sauerstoffentwicklung abgeschieden. Da … das Potential einer platinierten Anode erhöht, ist diese vor jeder neuen …utzung zu solchen Analysen kurze Zeit kathodisch zu polarisieren. Vielleicht … die besonders starken Potentialverschiebungen, welche die Sauerstoffentwick…g an glatten Platinanoden veranlaßt, die Ursache, daß die Bestimmung an …er nicht gelingt.

Sekundäre Vorgänge bei der Elektrolyse von Halogenverbindungen; Darstellung von Jodoform und Bromoform usf.

Die so reaktionsfähigen Halogene können, wenn bei ihrer elektrolytischen …cheidung Stoffe im Elektrolyten zugegen sind, mit denen sie in Wechsel…kung treten können, zu mancherlei sekundären Vorgängen Anlaß geben. …n hat vielfach daran gedacht, z. B. Chlorierung, Bromierung oder Jodierung orga…scher Stoffe unmittelbar an den Anoden vorzunehmen. Dabei darf aber nicht …gessen werden, daß in wässeriger Lösung an der Anode je nach den Versuchs…dingungen die Halogene mehr oder weniger im Gleichgewicht mit unter…logenigen Säuren auftreten, welche oftmals organische Verbindungen viel schneller …ydieren als diese von den Halogenen unmittelbar angegriffen werden. Man …ird also, will man tunlichst ausschließliche Wirkung der Halogene erzielen, am …sten in saurer Lösung arbeiten. Da ferner die weitaus meisten organischen …erbindungen in Wasser nur sehr schwer löslich sind, also der Halogenierung …rch Elektrolyse wässeriger Lösungen nur schwer zugänglich sind, zieht man es

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 35, 950 (1902).

fast stets vor, die Halogene zunächst rein abzuscheiden und sie erst in Gestalt mit den zu behandelnden Verbindungen in Wechselwirkung zu In der Tat werden ja (S. 391) sehr beträchtliche Mengen des in der T entwickelten elektrolytischen Chlors in dieser Weise zur Chlorierung der fachsten organischen Verbindungen, z. B. zur Bereitung von Monochlore Benzylchlorid, Benzalchlorid u. a., verwertet.

Unmittelbare Einwirkung der elektrolytisch abgeschiedenen Halogene Elektrolyten ihnen sich bietende Stoffe „benutzt man nur ausnahmsweise[1] wesentlichen kommt in dieser Hinsicht bisher nur die elektrolytische stellung von Jodoform, Bromoform und vielleicht von Chloral in Be

Auf rein chemischem Wege stellt man Jodoform dar, indem m 60—70° Jod auf eine wässerige Lösung von Alkohol oder Aceton bei G wart von Soda einwirken läßt. Der Vorgang verläuft dabei folgendermaßen den durch Hydrolyse in der Sodalösung vorhandenen OH' tritt das Jod i Gleichgewichte:

$$(8c) \qquad \left\{ \begin{array}{l} J_2 + OH' \rightleftarrows HOJ + J' \\ HOJ + OH' \rightleftarrows JO' + H_2O \end{array} \right\} .$$

Sind schon bei gegenseitiger Einwirkung äquivalenter Mengen von A hydrat und Jod die im Gleichgewicht verbleibenden Mengen von Jod und jodiger Säure nicht unbeträchtlich, so wird ähnliches auch bei Gegenwart schüssiger Soda der Fall sein. Beide Stoffe wirken nun, wenn wir zunächst die Anwendung von Alkohol in Betracht ziehen, gleichzeitig auf diesen ein Sinne der Gleichung:

$$(24) \qquad CH_3CH_2OH + 3J_2 + 2HOJ \rightarrow CJ_3H + CO_2 + H_2O + 5HJ \; .$$

Diese stellt die stöchiometrischen Verhältnisse von Ausgangs- und Endpro dar, ist aber vielleicht[2]) nur das Endergebnis mehrerer nach folgenden Gleichun sich abspielender Teilvorgänge:

$$(25) \qquad CH_3CH_2OH + 3J_2 + HOJ \rightarrow CJ_3COH + H_2O + 4HJ$$

$$(26) \qquad CJ_3COH + H_2O \rightarrow CJ_3H + HCOOH$$

$$(27) \qquad HCOOH + HOJ \rightarrow CO_2 + H_2O + HJ \; .$$

Da $2J_2$ zur Erzeugung von $2HOJ$ verbraucht werden, so geben 10 Ato freies Jod 1 Molekel CJ_3H, während dabei 7 derselben in Jodionen sich wandeln. Um diese zur Jodoformbildung wieder heranzuziehen, müssen sie dessen chemischer Darstellung durch Chlor oder Hypochlorit immer wieder freiem Jod oxydiert werden.

Die Aufgabe der Elektrolyse bei der Jodoformdarstellung ist es nun, das Umsetzung mit Alkohol erforderliche Jod aus Jodionen zu liefern, es dient bei ihr nicht freies Jod, sondern Jodkalium als Ausgangsmaterial. Man verme dabei also alle dem gleichen Zweck dienenden chemischen Reagentien und alle durch deren Nebenwirkungen möglichen Verunreinigungen des Jodoforms. De halb hat die Elektrolyse die ältere Bereitungsweise des Jodoforms gänzlich verdrängt

Man verfährt für die elektrolytische Darstellung des Jodoforms[4]) zweckm so, daß man eine nicht zu verdünnte, mit Alkohol und Soda versetzte Jodkali

---

[1]) Vgl. z. B. das Verfahren der SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE, Fluoresc durch Zugabe von Soda und freiem Brom oder Jod an der Anode in Tetrabrom- bzw. Tetr jodfluoresceïn (Eosin bzw. Erythrosin) überzuführen: D. R. P. 108 838 (1899).

[2]) Vgl. Lehrbuch der organischen Chemie von V. MEYER und P. JAKOBSON, Leipzig b VEIT & Co. (1893) I, 541.

[3]) D. R. P. 29771 (1884).

[4]) K. ELBS und W. HERZ, Zeitschr. Elektroch. 4, 113 (1897); F. FOERSTER und W. MEY ebenda 4, 268 (1897).

ung bei 60 bis 70° elektrolysiert, z. B. eine solche, welche 5 bis 6 g Na_2CO_3, bis 16 g KJ und 10 bis 20 ccm 96prozentigen Alkohol in 100 ccm enthält. Gegenwart der Soda ist erforderlich, da ohne dieselbe die Elektrolyse von alium auch in Anwesenheit von Alkohol wesentlich Jodat liefert. Diese rkung der Soda kann einerseits darauf beruhen, daß Jod und unterjodige Säure, elche ja auch bei der Elektrolyse einer neutralen Jodkaliumlösung stets im ektrolyten sind, durch die diesem von der Soda erteilte OH'-Konzentration rade in dem für die Jodoformbildung günstigen Verhältnis auftreten, andererits könnte aber der eine oder der andere der zur Jodoformbildung führenden ilvorgänge gerade durch eine bestimmte alkalische Reaktion des Elektrolyten egünstigt werden.

Man arbeitet mit glatter Platinanode und einer Stromdichte von 0,01 bis ,02 Amp/qcm, wobei der Strom ja bei der reichlichen Konzentration des Jodids it theoretischer Stromausbeute freies Jod abscheidet. Für die von einer gebenen Strommenge zu erzeugende Menge Jodoform kommt es also allein darauf n, daß das von ihr abgeschiedene freie Jod ausschließlich zur Jodoformbildung ient, ohne durch Nebenvorgänge verbraucht zu werden.

Ein solcher kann zunächst die kathodische Reduktion des abgeschiedenen ods oder der Jodsauerstoffverbindungen sein. Die Umsetzung derselben mit em Alkohol im Elektrolyten erfolgt aber so schnell, daß, wie die Erfahrung geeigt hat, einfache Umhüllung der aus Bleiblech bestehenden Kathoden mit ergamentpapier genügt, die Reduktion auf einen kleinen Betrag einzuschränken. in zweiter Nebenvorgang kann die Jodatbildung sein. Auch diese erfolgt ja unter dem Einfluß der unterjodigen Säure, für deren Einwirkung sich aber bei schwacher OH'-Konzentration wenig Hypojodit bietet. Nach Gleichung (24) werden nun im ganzen 10 Jod verbraucht, während dabei nur 7 Äquivalente Säure entstehen. Diese neutralisieren 7 der zugleich mit dem Jod an der Kathode entstandenen 10 Äquivalente Alkali, und 2 derselben sind erforderlich, um die nach Gleichung (24) notwendigen $2\,HOJ$ zu liefern; im ganzen werden also von den auf je 1 Molekül Jodoform an der Kathode auftretenden 10 Äquivalenten KOH nur 9 gebunden, und 1 KOH bleibt frei. Dadurch wird die Konzentration der zur Erzeugung des Jodoforms nötigen Stoffe vermindert, diejenige des zur Jodatbildung führenden Hypojodits gesteigert und dadurch jene beeinträchtigt, diese gefördert. Man muß daher, will man nicht zunehmende Stromverluste durch Jodatbildung erleiden, das entstehende Alkali immer wieder neutralisieren. Man tut dies am besten mit Hilfe eines langsamen Kohlensäurestromes, welchen man so reguliert, daß der Elektrolyt durch etwas freies Jod dauernd etwa bernsteingelb gefärbt erscheint. Unter diesen Umständen erhält man sehr reines Jodoform in einer 80 bis 90% der aus der Strommenge nach Gleichung (24) zu berechnenden Menge (1,43 g CJ_3H auf 1 Amp/Std.), während die Badspannung 2,0 bis 2,5 Volt beträgt. Die Stromverluste kommen auf Reduktion und Jodatbildung. Das am Boden der Zelle sich ansammelnde, gut kristallisierte Jodoform wird von Zeit zu Zeit entfernt und im Elektrolyten der Gehalt an Alkohol, Jodid und auch Karbonat richtig gestellt.

An Stelle von Alkohol kann nun auch Aceton zur elektrolytischen Jodoformbildung benutzt werden[1]), welches dann, sofern man oberhalb 60° arbeitet, wegen seines bei 56° liegenden Siedepunktes in ganz kleinen Portionen dem Elektrolyten zuzuführen ist. Der Vorgang verläuft mit Aceton im wesentlichen nach den Gleichungen:

(28) $$CH_3COCH_3 + 3J_2 \rightarrow CJ_3COCH_3 + 3HJ$$

(29) $$CJ_3COCH_3 + H_2O \rightarrow CJ_3H + CH_3COOH\ .$$

Es entsteht also hierbei schon 1 Molekel CJ_3H, wenn der Strom $6\,J$ frei macht.

---

[1]) Howe Abbott, Journ. Phys. Chem. 7, 84 (1903); Chem. Centralbl. 1903, 1, 918.

Die Stromausbeute an Jodoform ist also, wenn keine Nebenvorgänge zwis Jod und Aceton stattfinden, besser als bei Benutzung von Alkohol. Andere werden von den an der Kathode zugleich entstehenden 6 Äquivalenten nur 4 von den gleichzeitig entstehenden Säuren neutralisiert, es entstehen auf 1 Mol Jodoform hier 2 Äquivalente KOH, und die Aufrechterhaltung erforderlichen geringen Alkalität bedingt hier, wenn sie durch Kohlensäure schieht, viel schnellere Änderungen im Elektrolyten als bei dem ersten fahren. Um diese möglichst einzuschränken, kann man die Neutralisation Alkalis mit freiem Jod vornehmen und dadurch, da dieses auch seinerseits wi Jodoform gibt, die Stromausbeute an Jodoform bis zu 3,34 g auf 1 Amp erhöhen[1].

Man muß aber bedenken, daß bei dem hohen Preise des Jodoforms e mehr oder weniger günstige Ausnutzung des Stromes keine so große Bedeut besitzt, wie bei sehr billigen Massenwaren. Dagegen ist es gerade hier s wichtig, durch tunlichste Einfachheit und Übersichtlichkeit der sekundären V gänge höchste Reinheit des erzielten Produktes zu gewährleisten. Die eben örterten Möglichkeiten, die Stromausbeute erheblich zu steigern, sind daher nicht ohne weiteres auch Verbesserungen des erstbeschriebenen Verfahrens, die Einwirkung des Jods auf Aceton keineswegs so glatt wie die auf Alkohol verlaufen scheint[2].

Die Herstellung von Bromoform durch Elektrolyse einer mit Alkohol v setzten Bromidlösung gibt nur wenig befriedigende Ergebnisse, sei es, daß Einwirkung von Br_2 und $HOBr$ auf den Alkohol so langsam verläuft, daß Bromatbildung Zeit findet sich zu vollziehen, sei es, daß die unterbromige Sä den Alkohol alsbald bis zu Kohlensäure verbrennt. Diese Fragen sind noch ni klargestellt.

Es gelingt jedoch leicht, mit befriedigender Stromausbeute Bromoform d zustellen, wenn man die Elektrolyse einer Bromkaliumlösung bei Gegenwart v Aceton vornimmt[3]. Der Vorgang verläuft wiederum so, daß das vom Strom abgeschiedene Brom im Elektrolyten sekundär Bromoform bildet:

$$CH_3COCH_3 + 3\,Br_2 \rightarrow CBr_3COCH_3 + 3\,HBr \quad , \tag{30}$$

$$CBr_3COCH_3 + H_2O \rightarrow CBr_3H + CH_3COOH \quad . \tag{31}$$

Das hierbei wieder frei verbleibende Alkali muß, um überwiegende Bromatbildung zu vermeiden, dauernd neutralisiert werden, wobei der dazu benutzte Kohlensäurestrom so zu regulieren ist, daß der Elektrolyt ganz schwach sauer ist und damit den für Vorgang (30) günstigen kleinen Bromüberschuß enthält, das sich abscheidende Bromoform also durch freies Brom rot gefärbt erscheint. Zur Vermeidung der Reduktion tut man gut, dem Elektrolyten Chromat zuzusetzen. Den Prozeß führt man dergestalt aus, daß man eine Lösung, welche 25 g KBr und 0,2 g K_2CrO_4 in 100 ccm enthält mit 12 ccm Aceton versetzt und zwischen glatten Platinblechen mit 0,04 bis 0,1 Amp/qcm bei 25° elektrolysiert, während ein lebhafter Strom von Kohlensäure den Apparat durchstreicht. Diesem gibt man in seinem unteren Teil zweckmäßig die Gestalt eines Scheidetrichters, durch welchen man das abgeschiedene Bromoform von Zeit zu Zeit abzieht, um es dann durch Schütteln mit acetonhaltiger Sodalösung vom gelösten Brom zu befreien. Man erhält das Bromoform hierbei günstigstenfalls zu 90% der nach Gleichung (30) aus der Strommenge berechneten; es entstehen nebenher etwas Bromat, freier Sauerstoff und kleine Mengen anderweitiger Oxydations- bzw. Bromsubstitutionsprodukte des

---

[1]) J. E. Teeple, Journ. Americ. Chem. Soc. 26, 170 (1904); Chem. Centralbl. 1904, 1, 995.
[2]) K. Elbs und W. Herz, a. a. O. S. 118.
[3]) P. Coughlin, Amer. Chem. Journ. 27, 63 (1902); E. Müller und R. Loebe, Zeitschr. Elektroch. 10, 409 (1904).

as, deren Menge zunimmt, wenn die $H^{\cdot}$-Konzentration des Elektrolyten zu wird.

Auch bei der Elektrolyse einer mit Alkohol oder Aceton versetzten Chlorid- g entsteht Chloroform, aber nach den bisherigen Erfahrungen in so kleiner e, daß dieser Weg zur Darstellung dieser Verbindung nicht benutzbar er- at, vermutlich weil die unterchlorige Säure den Alkohol oder das Aceton zu zu Kohlensäure verbrennt. Dagegen scheint die Herstellung von Chloral r Weise möglich, daß man eine heiße Chlorkaliumlösung mit Diaphragma olysiert und in den Anodenraum Alkohol in dem Maße eintreten läßt, wie hier Chlor entwickelt. Dieses wirkt wie stets bei Gegenwart von Wasser in Hitze auf Alkohol unter Bildung von Chloral, vielleicht nach

$$CH_3\,CH_2\,OH + HOCl + 3\,Cl_2 \rightarrow CCl_3\,COH + 4\,HCl + H_2O \quad .$$

entstehende Salzsäure wird zum Teil durch das vom Kathodenraum kommende wieder neutralisiert. Nach einiger Zeit destilliert man das entstandene al ab[1]).

Von anderweitigen sekundären Produkten bei der Elektrolyse von Chlorid- gen verdient der Chlorstickstoff genannt zu werden, welcher rein chemisch er Einwirkung von Chlor auf Salmiaklösungen sich bildet, und daher auch bei Elektrolyse einer starken Chlorammoniumlösung an der Anode entsteht[2]). Im ren Falle dürfte die Konzentration der OH' des nur schwach basischen, von Kathode kommenden freien Ammoniaks durch den großen Überschuß des Chlor- oniums so erheblich zurückgedrängt werden, daß im Gleichgewicht mit dieser -Konzentration von dem an der Anode entstandenen Chlor ein beträchtlicher frei bleiben und Zeit finden kann, auf Chlorammonium einzuwirken. Der höchst sive flüssige Chlorstickstoff detoniert zum Teil schon an der Anode; man macht nschädlich, indem man den Elektrolyten mit Terpentinöl überschichtet; jedes lieses gelangende Chlorstickstofftröpfchen explodiert alsbald.

Die bei der Elektrolyse neutraler Chloridlösungen entstehende unterchlorige e bzw. das Hypochlorit benutzt man ferner, indem man Bleioxyd in einer ndurchflossenen Chloridlösung aufgeschwemmt erhält, um es in das von den ichholzfabriken stark gebrauchte Bleisuperoxyd zu verwandeln[3]);

$$PbO + NaOCl \rightarrow PbO_2 + NaCl \quad .$$

dasselbe hierbei von der Kathode fern zu halten, muß man diese mit Per- nentpapier oder einer anderen dichten Hülle umgeben.

---

[1]) F. Ahrens, Handbuch der Elektrochemie, 2. Aufl. 591.

[2]) H. Kolbe, Lieb. Ann. 49, 393; H. Hofer, Chem.-Ztg. 20, 478 (1896).

[3]) Chemische Fabrik Griesheim-Elektron D. R. P. 124512 (1900).

Kapitel 15.

Elektrolytische Oxydation.

1. Theorie der elektrolytischen Oxydation.

a) Allgemeines.

Die elektrolytische Oxydation ist das Gegenstück zur elektrolytischen Reduktion. Die für diese oben theoretisch entwickelten Eigenheiten kommen in weitem Maße auch jener zu, wenngleich sie hier noch einige Komplikationen erfahren. Die Theorie der elektrolytischen Oxydation ist noch nicht so eingehend durchgearbeitet wie die der Reduktion; in neuerer Zeit haben namentlich Arbeiten von E. MÜLLER wichtige Beiträge hierzu geliefert.

Auch bei der elektrolytischen Oxydation haben wir einerseits solche Vorgänge, bei denen es sich um Änderung der Ladungsmengen von Ionen handelt, und andererseits solche, bei denen Vergrößerung im Sauerstoff- bzw. Verminderung im Wasserstoffgehalt von Verbindungen eintritt.

Neben einem Oxydationsvorgange kann stets anodische Sauerstoffentwicklung einhergehen und dessen Umfang, die Stromausbeute an Oxydationsprodukten, verringern. Diese ermittelt man daher wieder durch Vergleich der aus einer Elektrolysierzelle entweichenden Sauerstoffmenge mit der in der gleichen Zeit vom gleichen Strome aus dem Knallgascoulometer entwickelten (S. 42).

b) Elektrolytische Oxydation unter Änderung von Ionenladungen.

Die an der Anode vor sich gehenden Änderungen der Ladungen von Ionen können in einer Vermehrung positiver Ladungen von Kationen, z. B. der Überführung des Ferroions in das Ferri-Ion, oder in einer Verminderung negativer Ladungen von Anionen, z. B. der Umwandlung des Manganat- in das Permanganation, bestehen.

Die oben (S. 129) gegebenen Erörterungen über das Potential einer unangreifbaren Elektrode, welche in eine Ferro-Ferrisalzlösung taucht, zeigten, daß das Gleichgewicht der Elektrode mit der Lösung sowohl durch

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2 \quad ,$$

wie durch

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,OH'$$

beschrieben werden kann. Eine zwangsweise Vergrößerung der Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode bei kathodischer Polarisierung bewirkt, wie wir sahen, Reduktion des höher geladenen Kations zum niedriger geladenen; eine zwangsweise Steigerung des Sauerstoffdruckes durch anodische Polarisierung muß den entgegengesetzten Oxydationsvorgang bewirken. Ein solcher vermag auch negative Ladungen zu vermindern, wie das Beispiel der Oxydation von Manganation zu Permanganation zeigt:

$$2\,MnO_4'' + O + H_2O \rightarrow 2\,MnO_4' + 2\,OH' \quad .$$

Ganz wie man bei elektrolytisch unter Ladungsänderung verlaufenden Reaktionen zur formalen Behandlung dieser Erscheinungen von der Mitwirkung des Sauerstoffes absehen kann und nur die Ladungsänderungen in Betracht zu ziehen braucht, so ist es auch formal zulässig und bedeutet eine große Vereinfachung, wenn man die beiden, den wahrscheinlich an den Anoden vor sich gehenden Vorgängen entsprechenden Gleichungen

$$2\,OH' + 2\oplus \rightarrow O + H_2O$$

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,OH'$$

zusammenzieht zu

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\oplus \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

und entsprechend formuliert:

$$2\,MnO_4'' + 2\oplus \rightarrow 2\,MnO_4'$$

bzw.

$$2\,J' + 2\oplus \rightarrow J_2 \quad .$$

Für das Potential einer Ferro-Ferri-Elektrode können wir schreiben:

$$-\varepsilon = RT \ln \frac{k\,c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}} \quad .$$

Polarisiert man solche Elektrode anodisch über dieses ihr Gleichgewichtspotential hinaus, so muß an ihr $c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ größer bzw. $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$ kleiner werden, und beides erfolgt, wie man sich vereinfacht vorstellen darf, mit Hilfe der zugeführten Ladungen durch den Vorgang $Fe^{\cdot\cdot} + \oplus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Derartige unter Ladungsänderungen sich abspielende Vorgänge verlaufen, wie wir schon für die Reduktionsvorgänge sahen, mit sehr großer Geschwindigkeit, setzen also in beträchtlichem Umfange ein, sobald das Eigenpotential der Lösung durch äußere Polarisierung verändert wird: die Stromspannungskurve steigt vom Eigenpotential der Lösung schnell aufwärts, wie es oben schon Fig. 73 zeigte. Sauerstoffentwicklung an der Anode unterbleibt im allgemeinen, wenn nicht das zu oxydierende Ion von vornherein in zu geringer Konzentration im Elektrolyten vorhanden ist bzw. durch zu hohe Stromdichte an der Anode zu stark verarmt.

Unter Umständen tritt aber bei den Oxydationen unter Ladungsänderung — bei Reduktionen bisher noch nicht beobachtete, aber sehr wohl mögliche — ein, daß sie stets unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung verlaufen. Dies erfolgt, wenn das Oxydationspotential des herzustellenden Ions sehr hoch und nahe demjenigen liegt, bei welchem an Platinanoden Sauerstoffentwicklung beginnt, wie es z. B. für Kobaltisulfat der Fall ist. Dann überschreitet das Anodenpotential bei der Herstellung solcher Ionen sehr leicht diesen für den Eintritt der Sauerstoffentwicklung bestimmenden Grenzwert, und diese erfolgt neben dem Oxydationsvorgange.

Die bisher betrachteten Anodenvorgänge, welche Ladungsänderungen von Ionen betreffen, können dahin gekennzeichnet werden, daß ein Ion seinen Energieinhalt ändert, aber nicht seine Atomzahl. Zwei Molekeln, also auch zwei Ionen, welche in dieser Art zueinander in Beziehung stehen, bezeichnet man als Isomere. Bei der elektrolytischen Oxydation tritt nun aber noch eine weitere interessante Möglichkeit ein, daß nämlich unter Ladungsänderung mehrere gleichartige Ionen zu einem neuen, an Atomen reicheren, an relativer Zusammensetzung ihnen aber gleichen Ion zusammentreten, ein polymeres Ion bilden. So können z. B. die Anionen des Natriumthiosulfats $Na_2S_2O_3$ zu denen des Tetrathionats $Na_2S_4O_6$, die der Schwefelsäure H_2SO_4 zu denen der Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$, die des Kaliumkarbonats K_2CO_3 zu denen des Perkarbonats $K_2C_2O_6$ oxydiert

werden. Die Vorgänge dürften auch hier auf einer Einwirkung primär anod abgeschiedenen Sauerstoffs beruhen, z. B.

$$2\,SO_4'' + O + H_2O \rightarrow S_2O_8'' + 2\,OH' \ .$$

Die Formulierung

$$2\,SO_4'' + 2\oplus \rightarrow S_2O_8''$$

wäre hier formal genau so zulässig, wie für die isomeren Umwandlungen, w z. B. das Potential einer Persulfatlösung der Formel:

$$-\varepsilon = \frac{RT}{2} \ln \frac{k\,c_{S_2O_8''}}{(c_{SO_4''})^2}$$

gehorchte, was gleichbedeutend damit wäre, daß das chemische Gleichgewi zwischen der Lösung und dem Sauerstoffgehalt der Elektrode nach

$$2\,SO_4'' + O + H_2O \rightleftarrows S_2O_8'' + 2\,OH'$$

sich stets momentan einstellte. Das ist in diesem Falle noch nicht klargest aber im Falle Thiosulfat-Tetrathionat als nicht zutreffend dargetan[1]). Desh sei hier der Einheitlichkeit zuliebe die Formulierung nach der ersteren Gleich stets angewandt. Die viel gebrauchte Darstellung[2]) dieser Art von Vorgäng durch Gleichungen wie:

$$2\,HSO_4' + 2\oplus \rightarrow H_2S_2O_8$$

$$2\,KCO_3' + 2\oplus \rightarrow K_2C_2O_6$$

gestattet nicht, alle in dieses Gebiet gehörenden Erscheinungen gleich einfac wie die erstangeführte Formulierung wiederzugeben[3]), und soll daher im folgend nicht angewendet werden.

Auch die Polymerisation der Anionen erfolgt bald ohne merkliche Sauerstoff entwicklung, wie diejenige von S_2O_3'' oder SO_3'', bald erfordert sie so hohe Poten tiale wie diejenige von SO_4'' oder CO_3'', daß sie stets von erheblicher Sauerstoff entwicklung begleitet ist.

c) Elektrolytische Oxydation unter Vermehrung des Sauerstoff-, bzw Verminderung des Wasserstoffgehalts von Verbindungen.

α) Die Geschwindigkeit solcher Vorgänge ist eine beschränkte.

Die unter Vermehrung des Sauerstoff- bzw. Verminderung des Wasserstoff gehalts von Ionen oder nicht leitenden Molekeln verlaufende elektrolytische Oxy dation ist ganz wie die entsprechende Reduktion dadurch gekennzeichnet, daß sie mit beschränkter Reaktionsgeschwindigkeit verläuft. Auch da, wo das Gleich gewichtspotential des Reduktionsmittels sicher sich einstellt, wie beim Chinhydro (s. o. S. 134 u. Fig. 73), bezeichnet daher dieses Potential noch nicht den Be ginn stärkeren Stromdurchganges bei anodischer Polarisierung, sondern dieses stellt sich erst allmählich bei erheblich höheren Potentialen in dem Maße ein, wie deren Steigerung die Reaktionswiderstände überwindet.

Für den Einblick in elektrochemische Vorgänge von beschränkter Geschwindig keit, denen also nicht fast unendlich kleine Reaktionswiderstände entgegenstehen ist uns ja die von Nernst hervorgehobene Beziehung von großer Wichtigkeit:

$$\text{Stromstärke} = \frac{\text{Elektrodenpotential}}{\text{Reaktionswiderstand}} \ .$$

[1]) O. T. Thatcher, Zeitschr. phys. Ch. 47, 688 (1904).
[2]) F. Richarz, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1673 (1888).
[3]) A. Friessner, Zeitschr. Elektroch. 10, 287 (1904).

Es sei daran erinnert, daß das Potential steigt, der Reaktionswiderstand aber r wird, wenn die an der Anode herrschenden Konzentrationen der zu oxydieren-toffe zunehmen, und daß letzterer sehr stark mit steigender Temperatur sinkt. Ist für einen Oxydationsvorgang der Reaktionswiderstand klein genug, daß jener inem zur Sauerstoffentwicklung aus dem betreffenden Elektrolyten noch nicht ichenden Anodenpotential mit größerer Stromstärke verläuft, so vermag er Strom vollständig auf sich zu lenken: das bei dem Vorgange zu oxydierende ktionsmittel ist dann also ein kräftiger Depolarisator, eine leicht oxydierbare anz. Ist aber der der Oxydation entgegenstehende Reaktionswiderstand so groß, las zum Vollzug der Oxydation mit auch nur kleiner Stromstärke erforderliche rodenpotential auch zur Sauerstoffentwicklung ausreicht, so tritt diese ein nur ein Teil des Stromes widmet sich dem Oxydationsvorgang. Da aber llgemeinen die Sauerstoffentwicklung ihrerseits das Anodenpotential steigert, eschränkt ihr Eintritt die Möglichkeit der elektrolytischen Oxydation nicht nicht, sondern begünstigt sie sogar in dem Falle, daß es sich um schwer ierbare Stoffe handelt.

Mit der Tatsache, daß die Zahl der uns bekannten Körper von hohem ktionspotential verhältnismäßig klein ist, hängt es vielleicht zusammen, daß Oxydationen unter völliger Depolarisation nicht sehr häufig vorkommen. Viel- besteht bei elektrolytischen Oxydationen die große Neigung, daß freier rstoff sich an der Anode entwickelt. Dessen Auftreten aber ist, zumal an dem ft als Anodenmaterial gebrauchten Platin, wie wir wissen (S. 185), mit einer ählich eintretenden, sehr beträchtlichen Steigerung des Anodenpotentials ver-len. Diese tritt auch schon bei kleinen Stromdichten stark hervor, also dann, wenn neben einer den wesentlichen Strombedarf beanspruchenden dation nur ein kleiner Anteil des Stromes freien Sauerstoff liefert. Dieser ngt dadurch eine sehr bedeutende Oxydationskraft, wie man ohne weiteres dem Umstande erkennt, daß für gegebene OH'-Konzentration einer Lösung Oxydationspotentiale auch der kräftigsten Oxydationsmittel fast stets unter zum Beginn der Sauerstoffentwicklung erforderlichen Anodenpotential liegen, daß dieses am glatten Platin dem Betrage des Oxydationspotentials eines zu % ozonisierten Sauerstoffs entspricht.

Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß vorsichtige und gelinde Oxy-ionen, z. B. einzelner Teile der Molekeln komplizierterer Kohlenstoffverbindungen, tels elektrolytischen Sauerstoffs nur dann möglich sind, wenn dessen Auf-ten in Gasform ganz unterdrückt wird. Das ist aber häufig wegen der Langsam-it der Wechselwirkung des zu oxydierenden Körpers mit dem Elektrolytsauerstoff ht möglich. Ein Beispiel hierfür ist das Verhalten des Pyridins und seiner omologen bei der Elektrolyse. Gegen chemische Oxydationsmittel ist ersteres hr beständig, die Seitenketten der letzteren aber werden durch alkalische ermanganatlösung leicht zu Karboxylgruppen, die homologen Pyridine dadurch so zu Pyridinkarbonsäuren oxydiert. Will man aber letztere Oxydation durch lektrolytisch entwickelten Sauerstoff vollziehen, so verläuft sie an Metallelektroden o langsam, daß es stets zur Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs kommt. Bei lem dann eintretenden Anodenpotential aber vermag der Elektrolytsauerstoff auch das Pyridin zu verbrennen, und bei den Homologen erstreckt sich daher die elektrolytische Oxydation auch alsbald auf den Pyridinkern.

Eine andere wichtige Folgerung aus den hohen Werten des Anodenpotentials bei der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung ist es, daß bei der Elektrolyse Oxydationen gelingen, welche mit rein chemischen Mitteln nicht zu erreichen sind, wie beispielsweise die Bildung der Überschwefelsäure.

β) *Der Einfluß der OH'-Konzentration an der Anode.*

Das Potential einer Sauerstoff entwickelnden Anode hängt auch von der Konzentration der Hydroxylionen an der Anode ab, und ist daher in alkalischer Lösung niedriger als in saurer. Man wird also besonders schwer zu vollziehende Oxydationen in saurer und nicht in alkalischer Lösung vornehmen. Dabei ist zu bedenken, daß ein neutraler Elektrolyt an der Anode sauer werden muß, weil der sich entwickelnde oder zur Oxydation verbrauchte Sauerstoff Wasserstoffionen in der Lösung hinterläßt. Eine Ausnahme hiervon kann allerdings eintreten, wenn der Oxydationsvorgang selbst, wie z. B. der oben angeführte der Persulfatbildung, Hydroxylionen liefert. Im allgemeinen ist aber der Elektrolyt, wenn er nicht von Haus aus alkalisch ist, in der Umgebung der Anode sauer.

Zwischen einem stark sauer und einem stark alkalisch gehaltenen Elektrolyten kann ein weiterer Unterschied für elektrolytische Oxydationen unter Umständen in dem zu oxydierenden Material vorliegen. Ist nämlich dieses, was oft vorkommt, der negative Rest einer Säure, und ist diese nur mäßig stark, so wird durch Gegenwart eines Überschusses einer starken Säure, z. B. Schwefelsäure, ihre Dissoziation so herabgedrückt, daß jene Säure nahezu vollständig im undissoziierten Zustande in der Lösung vorliegt. In alkalischer Lösung dagegen besteht ihr Salz in erheblich dissoziiertem Zustande, und hier können dessen Anionen, dort wesentlich die nicht dissoziierten Molekeln der freien Säure, also ganz verschiedene Körper, dem Angriffe des Elektrolytsauerstoffs unterliegen. So verläuft z. B. die Oxydation in Schwefelsäure gelöster Oxalsäure in einer von den Versuchsbedingungen ganz anders beeinflußten Weise als die Elektrolyse der alkalischen Lösung ihrer Salze; ähnliche Unterschiede bestehen für die Oxydation der Ameisensäure, der Essigsäure oder der schwefligen Säure. In solchen Fällen kann durch die Änderungen in dem der Oxydation unterliegenden Material die erst erörterte Wirkung der anwesenden OH' auf das Anodenpotential stark verdeckt werden. So wird eine alkalische Acetatlösung reichlich, eine Lösung von Essigsäure in Schwefelsäure gar nicht anodisch oxydiert, obgleich die Oxydation des Acetats durch gesteigertes Anodenpotential gefördert wird.

γ) *Der Einfluß des Anodenmaterials auf elektrolytische Oxydationen.*

Als ein Mittel, den Verlauf elektrolytischer Reduktionen in mannigfacher Weise zu beeinflussen, erwies sich dort die Wahl des Elektrodenmaterials. Auch für die Oxydationen ist sie von erheblicher Bedeutung.

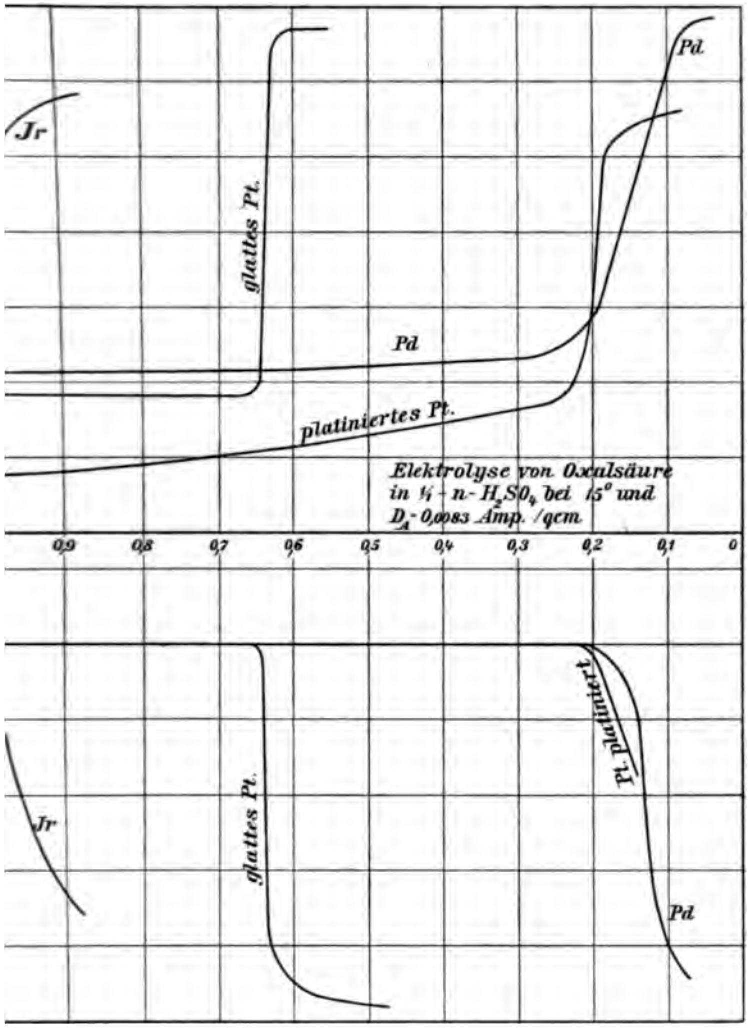
Als Anodenmaterialien kommen in saurer Lösung fast lediglich die Platinmetalle, vor allem Platin, daneben auch Iridium und Palladium, in Betracht; in alkalischer Lösung außer diesen noch Nickel und Eisen. Dazu kommt dort Bleisuperoxyd, hier Nickelsuperoxyd.

Das Elektrodenmaterial kann nun in mehrfacher Weise günstig auf die Oxydationsvorgänge wirken: Entweder es vermindert den Reaktionswiderstand, oder es steigert das Potential, oder es tut beides.

Soll der den Reaktionswiderstand vermindernde katalytische Einfluß des Elektrodenmaterials eindeutig hervortreten, so hat man wesentlich solche Oxydationsvorgänge zu betrachten, bei denen die das Elektrodenpotential stark beeinflussende Sauerstoffentwicklung ausbleibt.

Ein Beispiel hierfür bietet die elektrolytische Oxydation der Oxalsäure, welche, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit theoretischer Stromausbeute nach $H_2C_2O_4 + O \rightarrow 2\,CO_2 + H_2O$ zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird, und zwar so lange, bis für eine gegebene Stromdichte und Temperatur bei einer bestimmten Konzentration der Oxalsäure Sauerstoffentwicklung einsetzt, das Anodenpotential zugleich stark emporschnellt, und der zur Oxydation verbrauchte Teil der Stromarbeit auf einen kleinen Betrag herabgeht. Die Konzentration der Oxalsäure, bei welcher unter

Umständen diese Änderungen des Anodenpotentials und der Strom-
reten, ist an verschiedenen Anodenmaterialien sehr verschieden; je
in einer Anode ist, um so mehr beschleunigt diese die Einwirkung
sauerstoffes auf die Oxalsäure. Die untenstehende Kurvenzeichnung
igt den Einfluß der Oxalsäurekonzentration auf den Verlauf der
erselben in $^1/_1$-n-H_2SO_4 bei 15° und $D_A = 0{,}0083$ Amp/qcm, und



Concentration der Oxalsäure in Aequivalenten.

Fig. 119.

ı die unteren Kurven die zur Oxydation verbrauchten Stromanteile, die
Klemmenspannung an, welche, gegenüber platinierten Kathoden und
gleichem Betrage von JW gemessen, dem Anodenpotential parallel ist.
daß das Iridium am wenigsten, das Palladium und platinierte Platin
en die anodische Oxalsäureoxydation beschleunigen, während das glatte
: Mittelstellung einnimmt[1]).

---

[1]) OLTEMANN, Dr.-Ing.-Dissertation Dresden 1905.

Ein Beispiel einer etwas anderen Art von katalytischer Beschleunig elektrolytischen Oxydation liegt vor, wenn man bei der anodischen Üb der Jodsäure in Überjodsäure eine Anode aus glattem Platinblech d solche von Bleisuperoxyd ersetzt, wie man sie erhält, wenn man eine Ble in normaler Schwefelsäure etwa eine Stunde mit $D_A = 0{,}01 - 0{,}002$ anodisch polarisiert. An ersterer Elektrode wird Jodsäure nur mit ein ausbeute von 1 %, an letzterer aber mit einer solchen von 100 % jodsäure oxydiert[1]). Daß diese starke Steigerung der dem Oxydation dienenden Stromstärke durch eine vom Bleisuperoxyd bewirkte Vermind Reaktionswiderstandes hervorgerufen ist, lehrt die Tatsache, daß bei de lyse der Jodsäure das Anodenpotential am Bleisuperoxyd sehr viel niedr als am glatten Platin, wie es Fig. 120 zeigt[2]). In ähnlicher Weise ist Fällen (s. u. S. 492) ein günstiger Einfluß des Bleisuperoxyds auf dei elektrolytischer Ox beobachtet, und ha wo er näher unter als auf Verminde Anodenpotentials inf lytischer Wirkung superoxyds beruhenc

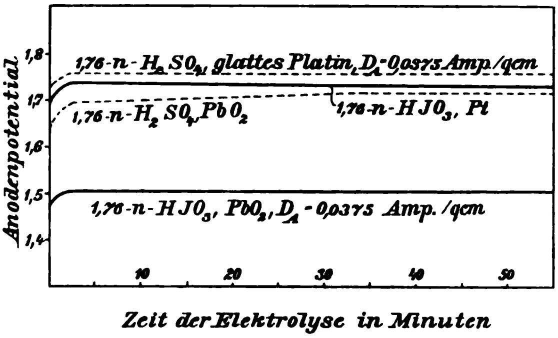


Fig. 120.

Diese letzteren sehr ähnlich demjei der Reduktion, bei eine Kupferkathode duktion des Nitrats unter starker Potei drigung begünstigte die katalytische Wi des Elektrodenmaterials parallel läuft seiner Fähigkeit, den von ihm be Reduktionsvorgang seinerseits auch rein chemisch hervorrufen zu können Ganz entsprechend vermag Bleisuperoxyd sowohl Jodsäure zu Überjodsäur dieren, als auch allgemein da, wo es elektrolytische Oxydationen beschle zu oxydierenden Körper auch rein chemisch zu oxydieren.

Die verschiedene Wirksamkeit z. B. des glatten Platins oder des bei der Oxalsäureoxydation kann aber nicht auf chemische Reaktion der Elektrode mit dem Elektrolyten zurückgeführt werden. Diese Metall jedenfalls in verschiedener Art den an ihnen elektrolytisch entwickelten lösen und so vielleicht die verschiedene Geschwindigkeit, in welcher hervorrufen, ganz analog wie ja auch verschiedene unangreifbare Kathodenm manche elektrolytischen Reduktionen in wechselndem Maße erleichtern.

Verläuft nun eine elektrolytische Oxydation unter Sauerstoffentwicl bestimmt diese in erster Linie das Elektrodenpotential. Wie außer große Unterschiede, zumal in alkalischer Lösung, dieses dabei an vers Anodenmaterialien annehmen kann, wurde oben (S. 185) dargelegt, und es z daß am glatten Platin bei weitem das höchste, am Eisen und Nickel geringste Anodenpotential zur Sauerstoffentwicklung mit bestimmter St erforderlich war.

Man wird also Oxydationsvorgänge, welche bei niedrigem, zur S entwicklung aber schon ausreichendem Potential mit geringer oder verschw Stromausbeute verlaufen, mit besserer Stromausbeute durchführen könn man für die Anode ein solches Metall wählt, an welchem durch die S

---

[1]) E. Müller und A. Friedberger, Ber. d. d. chem. Gesellsch. 35, 2655 (190
[2]) E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 10, 61 (1904).

cklung das Anodenpotential eine erhebliche Steigerung erfährt. Die kräftigsten ationswirkungen des Elektrolytsauerstoffs werden wir also am glatten Platin führen, während da, wo nur langsam oxydierbare und durch zu hohe Oxy- aspotentiale zu leicht zerstörbare Stoffe an der Anode gerade geschont :n sollen, tunlichst Eisen als Elektrodenmaterial zu wählen ist. Das glatte ı spielt also für Oxydationen als Elektrodenmaterial die analoge Rolle wie ksilber und Blei für die Reduktion, während das Eisen dort ähnlich wirkt ier platiniertes Platin.

Diese Wirkungen des Elektrodenmaterials treten, der Natur der Sache gemäß, ervor, wenn die Geschwindigkeit des Oxydationsvorganges durch das Vorliegen :rer Reaktionswiderstände beschränkt ist und das Eintreten der anodischen rstoffentwicklung gestattet. Sie können deshalb nicht nur bei den unter rung des Sauerstoff- bzw. Wasserstoffgehaltes von Verbindungen vor sich nden, sondern auch bei den auf Polymerisierung von Anionen beruhenden ationsvorgängen eintreten, sofern letztere mit beschränkter Geschwindigkeit ufen.

Einige im folgenden zusammengestellten Beispiele mögen den Einfluß ver- dener Anodenmaterialien auf elektrolytische Oxydationen kennzeichnen; es elt sich dabei um das Verhalten von ameisensaurem, oxalsaurem und salpetrig- :m Alkali bei 15°; die Klemmenspannungen sind gegenüber platinierten oden (jedesmal nach 10 Minuten und etwa 2 Stunden) gemessen, also den lenpotentialen parallel.

aoden- aterial	1-*n*-HCO_2Na, 2-*n*-KOH. $D_A = 0{,}033$ Amp/qcm		2-*n*-$K_2C_2O_4$, 1-*n*-KOH. $D_A = 0{,}033$ Amp/qcm		1-*n*-KNO_2, 1-*n*-KOH. $D_A = 0{,}02$ Amp/qcm	
	Oxydation	Klemmen- spannung in Volt	Oxydation	Klemmen- spannung in Volt	Oxydation	Klemmen- spannung in Volt
in glatt	95 %	2,8 —2,9	87—98 %	3,10—3,15	10,8 %	2,53—2,61
ium	86 %	2,6 —2,8	88 %	2,62—2,64	97 %	2,60—2,69
adium	97 %	1,95—2,1	0 %	2,3 —2,5	96 %	2,30—2,34
kel	45 %	1,97—2,07	—	—	4 %	2,22—2,24
:n	18 %	1,99—2,05	0 %	2,2	4 %	2,32—2,39

Man sieht, wie im allgemeinen hier mit steigender Klemmenspannung, also gendem Anodenpotential, die Oxydationsvorgänge begünstigt, zum Teil erst erheblichen Beträgen hervorgerufen werden. Allerdings ist die Parallelität ne vollständige; es treten offenbar unter Umständen, wie z. B. beim Palladium ;en Natriumformiat oder Kaliumnitrit noch katalytische Einflüsse hinzu, welche tz niederen Potentials die Oxydation zu einer lebhaften machen. Dadurch rden die Erscheinungen oft recht verwickelt.

Für die Beurteilung des auf Herbeiführung einer Potentialsteigerung be- ıenden Einflusses von Anodenmaterialien kommt auch hier ganz wie bei den alogen Reduktionserscheinungen wieder nicht die zum Beginn der Sauerstoff- twicklung erforderliche Überspannung in Betracht, sondern diejenige, welche i dauernder Sauerstoffentwicklung an der betreffenden Elektrode herrscht. ese erreicht nun (S. 185) erst im Laufe einiger Zeit während der Elek- lyse ihren Höchstwert. Parallel hiermit steigt auch die Oxydationskraft des twickelten Sauerstoffs gegenüber schwer oxydierbaren Stoffen. Es erreicht ber die Stromausbeute, mit welcher solche Oxydationen verlaufen, oft erst ch einiger Dauer der Elektrolyse ihren Höchstwert; zumal am glatten Platin, welchem der Anstieg des Anodenpotentials besonders stark ist, tritt diese Er- ıeinung häufig auf. Sie ist hier auch dadurch gekennzeichnet, daß nach einer

kurzen Stromunterbrechung, während welcher ja eine sauerstoffentwickelnde Platinanode ihr hohes Potential sehr rasch verliert, auch die Stromausbeu Oxydationsvorganges einen niederen Wert zeigt und erst wieder mit dem A potential ansteigt. Folgenden Verlauf der elektrolytischen Oxydation von 12 einer Lösung von 40 g KJO_3, 60 g KOH, 2 g K_2CrO_4 im Liter an glatten Platinanode mit 0,5 Ampere ($D_A = 0{,}01$ Amp/qcm) beobachtete E. Mü bei 15—16°.

Zeit in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Hundertteile des Stromes, Jodat zu Perjodat oxyd
25	3,085	9,25
50	3,157	13,15
130	3,340	29,83
155	3,385	35,22
185	3,405	37,64
215	3,434	40,08
Der Strom wurde 10 Minuten lang unterbrochen und dann die Elektrolyse von neuem aufgen		
12	2,995	9,69
75	3,123	23,44
120	3,370	30,67

Da der Potentialanstieg an einer sauerstoffentwickelnden glatten Platin um so schneller erfolgt, je höher die Stromdichte ist, so wird durch Steigerung auch die Stromausbeute bei Vorgängen wie dem obigen sch konstant werden und weniger durch Stromunterbrechungen beeinflußt sein. Tatsachen haben diese Überlegung bestätigt.

Eine besondere Stellung unter den Anodenmaterialien nimmt bezüglic an ihm hervorzurufenden Oxydationswirkungen das **platinierte Plati** Dieses ist, wie oben (S. 186) dargetan, ja dadurch ausgezeichnet, daß man ihm anodische Sauerstoffentwicklung in Natronlauge oder Schwefelsäure bei ge licher oder einer niedrigeren Temperatur Potentiale aufzwingen kann, welch zwischen —1,1 Volt bis etwa —2,1 Volt gegenüber einer in den gleichen trolyten tauchenden Wasserstoffelektrode liegenden Werte durchlaufen kö und daß es ferner diese Potentiale nach Stromunterbrechung nur mehr weniger langsam wieder verliert. Insbesondere sind es Potentialwerte zwi —1,1 und —1,5 Volt gegen die in den gleichen Elektrolyten tauchende W stoffelektrode, welche eine platinierte Anode nach Unterbrechung der Saue beladung recht beträchtliche Zeit beibehält. Kann man also durch versch starke Beladung mit elektrolytischem Sauerstoff platinierten Anoden wechs Potentiale erteilen, so kann man an ihnen nach solcher Vorbehandlung auc wechselnde Oxydationswirkungen hervorrufen [2]). Man kann z. B., wenn fü vollkommen deporalisierendes Reduktionsmittel zwei Oxydationsvorgänge m sind, von denen der eine ein höheres Anodenpotential verlangt als der a an einer platinierten Anode den ersteren immer mehr gegenüber dem let hervortreten lassen, je mehr man durch eine Vorpolarisierung das Anoden tial gesteigert hat. Dieser Fall liegt vor bei der elektrolytischen Oxydatio Natriumsulfit. Dessen Anionen können dabei einerseits zu denen des S

$$SO_3'' + O \rightarrow SO_4'' \quad ,$$

[1]) Zeitschr. Elektroch. 10, 50 (1904). Vgl. W. OECHSLI, ebenda 9, 813 (1903).

[2]) C. J. THATCHER, Zeitschr. phys. Ch. 47, 659; F. FOERSTER und A. FRIESSNER, d. chem. Ges. 35, 2515 (1902).

rseits zu denen des Dithionats:

$$2\,SO_3'' + O + H_2O \rightarrow S_2O_6'' + 2\,OH'$$

rt werden; beide Vorgänge treten ein, ehe freier Sauerstoff in Bläschen sich keln kann, und werden an platinierten Anoden durch verschiedene Vorbehand- n ihrem Umfange stark beeinflußt, wie folgende Beobachtungen lehren:

Elektrolyt 125 ccm einer Lösung mit 380 g $Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$ auf 1 Liter; Stromstärke 0,17 Ampere, $D_A = 0{,}01$ Amp/qcm, Kathode platiniert.

Vorbehandlung der Anode	Klemmenspannung in Volt	Anodenpotential in Volt	Stromausbeute
iten mit 0,03 Amp/qcm platiniert dadurch kathodisch polarisiert	1,440 bis 1,480	—0,319 bis —0,353	0 % Dithionat 100 % Sulfat
e Anode, frisch nachplatiniert und nit 0.015 Amp/qcm 40 Stunden in r Natronlauge anodisch vorpolarisiert	1,820 bis 1,890	—0,642 bis —0,785	47 % Dithionat 53 % Sulfat
e Anode ohne Nachplatinierung rgehend mit 0,03 Amp/qcm kathodisch polarisiert	1,510 bis 1,620	—0,411 bis —0,521	8 % Dithionat 92 % Sulfat

Durch andauernde Vorpolarisierung kann man also das Potential, bei welchem atinierter Anode die Elektrolyse des Sulfits beginnt, um mehr als 0,3 Volt rn, und begünstigt dadurch die Dithionatbildung, welche also eines höheren enpotentials bedarf als die Sulfatbildung.

Das der Elektrode zu Anfang erteilte Anodenpotential bleibt hier während Elektrolyse des stark reduzierenden Elektrolyten nicht nur erhalten, sondern ert sich noch beträchtlich. Das kann nur daher rühren, daß die Sauerstoff- lung der Anode dauernd zunimmt, obgleich keine analytisch nachweisbaren rstoffmengen frei werden. Das Sulfit verbraucht den in der Elektrode vom ne zunächst abgeschiedenen Sauerstoff mit großer Geschwindigkeit bis auf kleine Reste. Indem aber im Verlauf der Elektrolyse der Depolarisator e Konzentration vermindert, werden die in der Elektrode verbleibenden Sauer- reste immer größer; schließlich sättigen sie die Elektrodenoberfläche, und es mt zur Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs. In solcher Weise gestaltet sich der Verlauf der elektrolytischen Oxydation starker Depolarisatoren.

Bedarf ein Oxydationsvorgang eines höheren Potentials, als zum Beginn der erstoffentwicklung aus dem vorliegenden Elektrolyten an platinierter Anode rderlich ist, so kann die Sauerstoffentwicklung deren Potential so weit steigern, der gedachte Oxydationsvorgang beginnt. Auch hier kann man durch Vor- andlung in Natronlauge oder Schwefelsäure die Erreichung des für den ge- chten Vorgang erforderlichen Potentials beschleunigen. So erlangt durch rgische Vorpolarisierung in Natronlauge eine platinierte Anode die Fähigkeit, der Elektrolyse von Kaliumacetat Äthan zu bilden, während an frisch plati- rter Anode dieser einen verhältnismäßig hohen Potentialwert voraussetzende Vor- g für lange Zeit ausbleibt[1]).

δ) Der Einfluß der Temperatur auf elektrolytische Oxydationen.

Gesteigerte Temperatur vermindert alle Reaktionswiderstände. Sofern diese einen Oxydationsvorgang klein genug sind, daß er ohne Sauerstoffentwicklung läuft, muß gesteigerte Temperatur ihn stets begünstigen. Das kommt dann in zum Ausdruck, daß der Betrag, bis zu welchem die Konzentration des

[1]) Zeitschr. Elektroch. 10, 731 (1904).

Depolarisators bei bestimmter Stromdichte herabgehen kann, ohne daß S stoffentwicklung eintritt, bei höherer Temperatur immer kleiner wird, zumal auch das Herandiffundieren der zu oxydierenden Substanz an die Anode se leichtert.

Verläuft aber eine elektrolytische Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoffentwicklung, so wirkt eine Temperatursteigerung zu gleicher Zeit zwei Richtungen: Einerseits wird dadurch, wie oben angegeben, der die S stoffentwicklung begleitende Potentialanstieg verkleinert: eine gesteigerte Te ratur gestattet also bei gegebener Stromdichte nicht so hohe Anodenpote zu erreichen, wie es bei niederer Temperatur möglich ist; auf der anderen verkleinert gesteigerte Temperatur wieder die der Oxydation entgegenste Widerstände.

Sind diese so groß, daß es zu ihrer Überwindung besonders hoch gestei Anodenpotentials bedarf, so wird also ein solcher Oxydationsvorgang durch Tem tursteigerung beeinträchtigt, und sein günstiger Verlauf ist an Innehaltung nie Temperaturen gebunden. Die Vorgänge der Persulfat- oder Perkarbonatbi sind Beispiele hierfür; auch die elektrolytische Oxydation so schwer verb licher Stoffe wie des Pyridins wird an Platinanoden durch Temperatursteig nicht begünstigt, sondern beeinträchtigt. Da diese Temperatureinflüsse auf Potentialverminderung beruhen, so kann man ihren Einfluß unter Umständen d starke Erhöhung der Stromdichte wieder mehr oder weniger aufheben.

Wenn aber die Reaktionswiderstände gegen eine elektrolytische Oxyda nicht so bedeutende sind, daß zu deren Durchführung besonders hohe Ano potentiale aufzuwenden sind, so tritt die den Reaktionswiderstand vermind Einwirkung der Temperatursteigerung in den Vordergrund: die Oxydation e bei höherer Temperatur mit besserer Stromausbeute. Das ist z. B. für Oxydation der Ameisensäure in schwefelsaurer Lösung festgestellt. Diese stets unter Sauerstoffentwicklung vor sich, und zwar am glatten Platin wie Palladium mit etwa derselben Stromausbeute, woraus folgt, daß sie von Potentialsteigerung am glatten Platin nicht erheblich beeinflußt wird. Gesteig Temperatur vergrößert demgemäß den der Oxydation dieser Säure dienen Stromanteil beträchtlich.

Streng genommen werden stets beide gegeneinander wirkenden Einflüsse Temperatursteigerung sich geltend machen, und es wird sich nur darum hand welcher von beiden überwiegt, und in wie starkem Maße er es tut.

ε) *Der Einfluß der Stromdichte auf elektrolytische Oxydationen.*

Bei anodischen Oxydationen, welche ohne Sauerstoffentwicklung verla bewirkt eine Erhöhung der Stromdichte eine Verminderung der Konzentration Depolarisators unmittelbar an der Anode. Dadurch wird, da die Geschwi keit chemischer Vorgänge ja von der Konzentration der an ihnen beteil Molekelarten abhängt, der Reaktionswiderstand gegen den Oxydationsvorgang steigert; es muß also, soll eine bestimmte Stromstärke aufrecht erhalten wer das Anodenpotential sich erhöhen. Je näher dem zum Beginn der Sauers entwicklung erforderlichen Werte dieses schon bei niederer Stromdichte liegt, so weniger darf man, wie es analog oben für die Reduktionserscheinungen getan wurde, die Stromdichte steigern, ohne Gefahr einer Ausbeuteverminde durch eintretende Sauerstoffentwicklung. Die Oxydation $^1/_1$-normaler Oxals in verdünnter Schwefelsäure erfolgt bei $D_A = 0{,}0083$ Amp/qcm an glattem P mit theoretischer Ausbeute, bei der vierfachen Stromdichte aber mit we als 10 % Stromausbeute.

Wird aber ein anodischer Oxydationsvorgang stets von Sauerstoffentwick begleitet, so werden die eben in ihrer Wirksamkeit geschilderten Verarmun

einungen bei Steigerung der Stromdichte wiederum eintreten, aber in ge-rem Grade, da sie durch die vom aufsteigenden Sauerstoffgas bewirkte igkeitsbewegung erheblich ausgeglichen werden. Da dann aber auch der rstoff mit der höheren Stromdichte entwickelt wird, und diese das hierzu derliche Anodenpotential besonders stark steigert, zumal am glatten Platin bei niederer Temperatur, kann Steigerung der Stromdichte solche Oxy-nsvorgänge befördern, welche, wie z. B. die Persulfatbildung, ein besonders s Anodenpotential beanspruchen. Da aber mit gesteigerter Stromdichte die ler Anode herrschende Konzentration der zu oxydierenden Stoffe immer weiter hmen muß, wird auch in solchen Fällen die günstige Wirkung gesteigerter mdichte eine Grenze finden. Ja, es ist der Fall beobachtet, daß eine starke gerung der Stromdichte ein Wiederabnehmen des Umfanges eines Oxydations-anges zur Folge hat: die Perjodatbildung aus Kaliumjodat, welche durch s Anodenpotential begünstigt wird, verläuft in 2,5-*n*-alkalischer Lösung bei = 0,01 Amp/qcm mit 44 %, bei $D_A = 0,05$ Amp/qcm aber mit nur 30 % mausbeute[1]). Da die Konzentration einer Kaliumjodatlösung wegen der verlöslichkeit dieses Salzes keine erhebliche ist, stellt sich bei der zuletzt nnten Stromdichte an der Anode eine so geringe Jodatkonzentration ein, daß a die Erhöhung des Anodenpotentials den Mangel an der zu oxydierenden stanz nicht ausgleichen kann.

Die Steigerung, welche das Potential einer sauerstoffentwickelnden Anode ch Stromdichtevergrößerung erfährt, ist vor allem am glatten Platin eine er-liche, aber z. B. am Eisen nur eine geringfügige. Hier tritt also die die nzentration des Reduktionsmittels vermindernde Wirkung einer Stromdichte-gerung in den Vordergrund, mit vermehrter Stromdichte verringert sich also an hen Elektroden stets der auf den Oxydationsvorgang entfallende Stromanteil. wird die Oxydation einer alkalischen Lösung von ameisensaurem Natrium, welche, die Übersicht auf S. 451 lehrt, durch Benutzung von glatten Platinanoden, also ch hohes Anodenpotential, begünstigt ist, an einer Eisenanode durch abnehmende mdichte gefördert.

Der Einfluß der Stromdichte auf elektrolytische Oxydationen ist also ein sehr nnigfacher, nach der hier dargelegten Theorie aber in den bisher bekannten llen leicht zu übersehender.

:) *Der Einfluß im Elektrolyten vorhandener Katalysatoren auf den Verlauf elektrolytischer Oxydationen.*

Die vielfach träge Wirkung des Elektrolytsauerstoffs, z. B. auf organische Ver-ndungen, kann sehr beschleunigt werden, wenn man sich gewisser, leicht durch ektrolyse regenerierbarer Sauerstoffüberträger bedient. Ein sehr wirk-mes, schnelle und glatte Oxydationsvorgänge mancher organischen Verbindungen rbeiführendes Oxydationsmittel ist z. B. eine Lösung von Cerisulfat. Bei seiner oxy-erenden Betätigung geht dieses Salz in Cerosulfat über. Da dieses, wie es stets si isomeren Umwandlungen der Ionen der Fall ist, mit großer Geschwindigkeit m Strome wieder zu Cerisalz oxydiert wird, kann es in der Lösung, in welcher s oxydierend gewirkt hat, leicht vom Strome wieder hergestellt werden für neue ydierende Betätigung. Eine begrenzte Menge des Cersalzes kann also elektro-tisch entwickelten Sauerstoff an unbegrenzte Mengen eines Reduktionsmittels bertragen, also dessen Oxydation bei der Elektrolyse katalytisch beschleunigen. iese der oben erörterten Wirksamkeit der Bleisuperoxydanode wesensverwandten rscheinungen finden, wie wir noch sehen werden, bei der elektrolytischen Oxy-ation vielfache Anwendung. Die Benutzung von Titansalzen bei elektrolytischen eduktionen (S. 321) ist das Gegenstück zu diesen Erscheinungen.

[1]) E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 10, 57 (1904).

[illegible] Weise bei elektrolytischen [illegible] elektrolytischer Oxydationen i[illegible] Stoffe wesentlic[illegible]

[illegible] diese Stoffe den Vo[illegible] [illegible]dierenden Körper tatsä[illegible] [illegible] interessante Beobachtung [illegible] bei Gegenwart von ein[illegible] [illegible]anode mit fast theoreti[illegible] [illegible], während bei Abwesenhei[illegible] [illegible] in überwiegendem [illegible] entsteht. Die Wirkung [illegible] es die der Oxydatio[illegible] [illegible]stände vermindert. In [illegible] Ammoniak zu Nitrit zu [illegible]

[illegible] des zur Sauerstoffen[illegible] [illegible] erfolgt unter dem E[illegible] [illegible] von Sulfit zu Sulfa[illegible] [illegible] das Anodenpotentia[illegible]

[illegible] Oxydationen sind auch [illegible]. Dessen Wirkung kan[illegible] [illegible] An platinierter Anode leich[illegible] [illegible] auch als durch das [illegible] werden. Die bei Oxydat[illegible] [illegible] Vorgängen hervortretende Fäh[illegible] [illegible] durch gewisse Körper, wie [illegible][4]. Die gleiche Wirkung [illegible] [illegible] Anode erfolgenden elektrolyti[illegible] [illegible] Geschwindigkeit und veranlassen, wen[illegible] [illegible]geschwindigkeit konstant gehalten werden [illegible] höheren Sauerstoffdruck i[illegible] [illegible] die Geschwindigkeit wieder herstellt. Eine [illegible] Natriumthiosulfat[5] wird z. B. bei $D_A = 3$ · [illegible] Anode bei $-0{,}44$ Volt glatt zu Tetrathionat oxy[illegible] [illegible] Quecksilbercyanid hinzu, so steigt das Anodenpote[illegible] [illegible] mit der gleichen Stromstärke weiter von statten [illegible] ergibt sich auch, daß der Oxydationsvorgang hier [illegible] des Sauerstoffs verläuft, also nach

$$2S_2O_3'' + O + H_2O \rightarrow S_4O_6'' + 2OH'$$

[illegible] vermuten könnte, unmittelbar nach

$$2S_2O_3'' + 2\ominus \rightarrow S_4O_6'' \;.$$

[illegible] auch in anderen ähnlichen Fällen gewiß wertvolles [illegible]

[illegible] die erst in der letzten Zeit in ihrer Bedeutung [illegible] [illegible] und Benutzung von Katalysatoren bei der elektrolyti[illegible]

[illegible] Gesellsch. 37, 3130 (1904).
[illegible] prakt. Ch. 18, 298 (1878).
[illegible] Zeitschr. phys. Ch. 47, 662 (1904).
[illegible] MÜLLER VON BERNECK, Zeitschr. phys. Ch. 31, 324 (1899); G. [illegible]
[illegible] 37, 1 (1901).
[illegible] a. a. O. S. 693.

ı in theoretischer wie auch in praktischer Hinsicht mancherlei Förderung. kann die Oxydation eines Reduktionsmittels nach mehreren Richtungen aufen. Bei der elektrolytischen Reduktion stehen viele Elektroden-en zur Verfügung, wenn man versuchen will, den Reduktionsvorgang in einem ten Sinne verlaufen zu lassen. Die gleiche Mannigfaltigkeit besteht für dationen nicht. Aber hier kann man vielleicht durch Zusatz von Kataly-zum Elektrolyten in ähnlicher Weise wie dort durch das Elektrodenmaterial lauf des Elektrodenvorganges willkürlich lenken. Besäßen wir z. B. Kataly-von denen der eine nur den einen für ein Reduktionsmittel möglichen onsvorgang beschleunigte, und der andere einen anderen, dem das gleiche onsmittel unterliegen kann, so wären wir in der Lage, durch Hinzubringen en oder des anderen Katalysators zum Elektrolyten die anodische Oxydation Belieben in dieser oder jener gewünschten Richtung ablaufen zu lassen[1]).

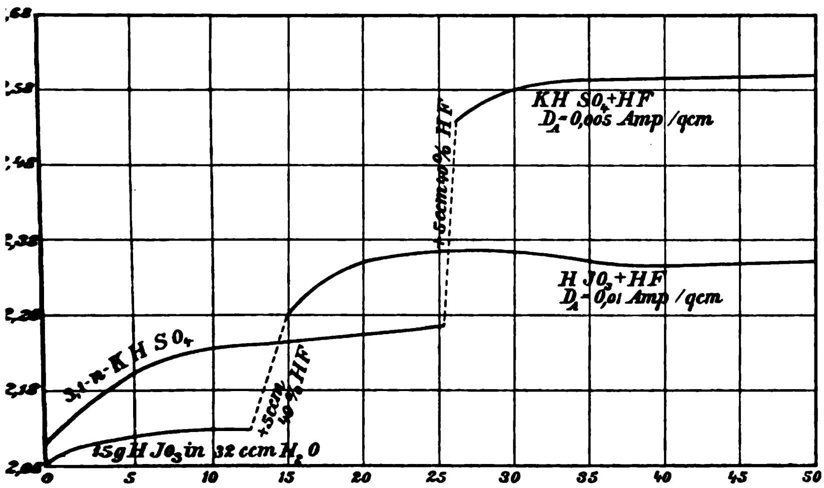


Fig. 121.

ırer Natur nach noch wenig geklärte Erscheinungen sind diejenigen, bei n durch Gegenwart indifferenter Anionen elektrolytische Oxydationen ert werden. Die zuerst von K. Elbs und O. Schönherr[2]) gemachte Beobachtung, egenwart von etwas Salzsäure, also von Cl', die elektrolytische Entstehung berschwefelsäure aus Schwefelsäure sehr fördert, erschien als vereinzelte che, bis E. Müller[3]) fand, daß die Oxydation von Jodat zu Perjodat, welche utraler Lösung an glatter Platinanode nicht eintritt, lebhaft stattfindet, wenn ı Jodat etwas Chlorid, Chlorat oder Sulfat im Elektrolyten zugegen sind. r beobachteten H. Hofer und M. Moest[4]), daß am glatten Platin die Elektro-. B. essigsaurer Salze, welche gewöhnlich im wesentlichen Äthan und Kohlen- liefert, reichlich oder hauptsächlich auch zu Methylalkohol und Kohlensäure wenn die Acetatlösung Perchlorat, Sulfat oder Bikarbonat enthält (vgl. u. S. 480). in besonders wirksamer Förderer schwer verlaufender elektrolytischer Oxyda-n erwies sich das Fluorion. Nach F. W. Skirrow[5]) begünstigt es die anodische

[1]) W. Ostwald, Elektroch. Ind. 2, 393 (1904).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 2, 250 (1895).
[3]) Zeitschr. Elektroch. 7, 516 (1901); 10, 64 (1904).
[4]) Lieb. Ann. 323, 284 (1902).
[5]) Zeitschr. anorg. Ch. 33, 25 (1903).

Entstehung der Chromsäure aus Chromsulfat und der Übermangansäure a sulfat, und gestattet ferner nach E. Müller, die Stromausbeute und Persulfat[2]) bei der Elektrolyse von Kaliumjodat oder -sulfat von 30 % bzw. von 50 auf etwa 80 % zu steigern.

Man könnte glauben, daß diese Anionen ähnlich den vorge sätzen katalytisch die betreffenden Oxydationen beschleunigen, ind ihnen entgegenstehenden Reaktionswiderstände vermindern. Dann al diese Anionen eine Herabsetzung des Anodenpotentials bewirken. dieser Hinsicht nur die Wirkung der Fluorionen von E. Müller erfo hat sich gezeigt, daß sie nicht nur keine Verminderung, sondern eine höhung des Anodenpotentials veranlaßt, wie es die vorstehende Fig. 121 Fluorionen vermindern also nicht die Reaktionswiderstände, sondern erhö die Oxydation verfügbare Spannung. Wodurch dies dabei zustande komm nicht zu sagen, ebensowenig auch etwas darüber, ob in allen genannt die Art der Wirkung der Anionen die gleiche ist, wie die der Fluorio

η) Die Frage der Entladung der Anionen von Sauerstoffsäuren.

Eine für die eben erörterten Erscheinungen vielleicht nicht belanglo und zugleich eine solche von allgemeiner Bedeutung ist die, ob und unter Umständen die Anionen von Sauerstoffsäuren anodisch entladen werde Weg, auf welchem die elektrolytische Sauerstoffentwicklung z. B. aus einer von $NaClO_4$ vor sich geht, kann man zwiefach annehmen: entweder es die Anionen des Wassers entladen und hinterlassen dabei den an sie geb Wasserstoff in Gestalt von Wasserstoffionen im Elektrolyten, welcher d den Anionen des Salzes zu dessen freier Säure ins Gleichgewicht tritt:

$$2H^{\cdot} + 2OH' + 2\oplus \rightarrow 2H^{\cdot} + O + H_2O$$

$$2H^{\cdot} + 2ClO_4' \rightleftarrows 2HClO_4 \quad ,$$

oder es werden die Anionen des Elektrolyten auf der Elektrode entladen, setzen aber alsbald, da sie im freien Zustand in etwas höherer Konzentr nicht länger als Augenblicke existieren können, das Wasser, entwickeln d freien Sauerstoff und geben in der Lösung die zu ihnen gehörige Säure:

$$2ClO_4' + 2\oplus \rightarrow 2ClO_4$$

$$2ClO_4 + H_2O \rightarrow O + 2HClO_4$$

$$2HClO_4 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2ClO_4' \quad .$$

Beide Möglichkeiten führen zu dem gleichen Endergebnis; es ist ohne weit zwischen ihnen nicht zu entscheiden.

W. Nernst und L. Glaser[3]) und später E. Bose[4]) haben versucht auf folge Wege hier zu klarerem Einblick zu gelangen: Polarisiert man eine glatte Pla spitze z. B. in $^1/_1$-normaler Schwefelsäure immer stärker anodisch, so begi wie wir wissen, bei dem Anodenpotential —1,68 Volt das Auftreten gasförmi Sauerstoffs. Der dadurch hervorgerufene Anstieg der unter —1,68 Volt geringen Stromstärke ist nur unbedeutend; diese steigt auch oberhalb von —1, Volt nur langsam an, wenn auch stärker als vorher. Erst bei einem Anodenpoten von etwa —1,9 Volt beginnt sie lebhafter zuzunehmen, und zeigt zumal in konz trierterer Lösung bei —2,6 Volt noch einmal eine Beschleunigung der Zunah Trägt man die Beobachtungen in eine Stromstärke-Anodenpotential-Kurve ein,

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. 10, 753 (1904).
[2]) Ebenda, 776.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1547 (1897); Zeitschr. Elektroch. 4, 373, 424 (1897).
[4]) Zeitschr. Elektroch. 5, 169 (1898).

die Stromstärken Ordinaten sind, so biegt diese Kurve bei —1,68 Volt mit schwachen, bei —1,9 Volt mit einem viel schärferen und bei —2,6 Volt nmal mit einem schwächeren „Knick" nach aufwärts. NERNST und GLASER en die Erscheinung folgendermaßen: Bei —1,68 Volt werden die OH' des s entladen. Da sie aber in der sauren Lösung in nur sehr kleiner Menge n sind, kann die Stärke des auf ihrer Entladung beruhenden Stromes nur ehr geringe sein. Dieser kann erst an Stärke erheblich gewinnen, wenn odenpotential auch die Entladung der außerordentlich viel reichlicher vor-en Anionen der Schwefelsäure gestattet. Diese sind SO_4'' und HSO_4', von die letzteren namentlich in konzentrierterer Schwefelsäure anzunehmen sind. spricht daher der raschere Anstieg der Stromstärke bei —1,9 Volt der Ent-von SO_4'', und derjenige bei —2,6 Volt der Entladung von HSO_4' in H_2SO_4. BOSE stellte dann später fest, daß auch bei zahlreichen anderen an einer als Anode dienenden Platinspitze die Stromstärke erst bei erheb-erhalb von —1,68 Volt liegenden Anodenpotentialen lebhafter anzusteigen t, und die Strom-Anodenpotential-Kurve von da ab so oft steiler nach oben als die betreffende Säure Anionen zu geben vermag.

päter haben aber R. LUTHER und F. T. BRISLEE[1]) dargetan, daß der Verlauf dieser in hohem Grade vom Anodenmaterial abhängt, so daß man die an Platin-i beobachteten mehrfachen Knicke wohl auch auf die durch die Sauerstoff-dung bedingten Veränderungen der Elektrode zurückführen darf, das Ver-des Aufsuchens von Knickpunkten in der Stromstärke-Anodenpotential-Kurve cht gestattet, über die Möglichkeit der Entladung von Anionen von Sauer-uren einwandsfrei zu entscheiden. Andere Wege zur experimentellen Klärung Frage sind bisher noch ohne Ergebnis geblieben.

nmerhin liegen keine Gründe vor, die Möglichkeit der Entladung der n von Sauerstoffsäuren zu leugnen. Im Gegenteil, es sind, wie wir weiter noch sehen werden, mancherlei anodische Erscheinungen bekannt, welche afachsten durch die Annahme solcher Entladung und der weiteren Zer-g der abgeschiedenen Ionen ihre Deutung finden.

lan ist daher allgemein geneigt, auch ohne strenge experimentelle Beweise, er von NERNST und GLASER gegebenen Vorstellungsweise zu bedienen, daß ner sauren Anodenlösung eines Sauerstoffsalzes nur bei sehr kleiner Strom-die Sauerstoffentwicklung auf einer Entladung der hier nur in äußerst ge-Konzentration vorhandenen OH' des Wassers beruht, während bei höherer dichte neben dieser Entladung diejenige der Anionen des Salzes einhergeht. nimmt man an der Anode Vorgänge an, welche ganz analog sind den für die olyse von Alkalisalzen an der Kathode von F. HABER und M. SACK nach-senen, schon oben (S. 178, 199) erörterten Erscheinungen. Auch hier zeigte daß die Entladung der in der alkalischen Kathodenlösung in winziger Kon-tion vorhandenen $H^{\cdot}$ des Wassers nur bei sehr kleiner Stromdichte dem ibedürfnis zu genügen vermag, und daß bei höherer Stromdichte stets neben $H^{\cdot}$ auch die Alkalimetallionen zur Entladung gelangen. Die dabei auf der ode nach S. ARRHENIUS, F. HABER und G. BREDIG entstehenden Alkalimetall-rungen sind gegenüber dem Wasser ähnlich unbeständige (zur freiwilligen erstoffentwicklung geneigte) Systeme, wie es Anoden sind, auf welchen An-n von Sauerstoffsäuren anodisch entladen sind (zur freiwilligen Sauerstoffent-lung neigende Systeme). Das Auftreten der ersteren Systeme beruht, wie oben tert, darauf, daß die Ionen des Wassers zwar sehr schnell, aber nicht unend-schnell nachgebildet werden. Dieser Umstand wird daher auch an der de, wenn es hier an OH' fehlt, das Auftreten unbeständiger Systeme bei r Stromdichte veranlassen. Aus saurer Lösung von Sauerstoffsalzen erfolgt

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 45, 232 (1903); vgl. auch J. B. WESTHAVER, Zeitsch. physik. Ch. 65 1905).

dann die anodische Sauerstoffentwicklung wesentlich durch die wasserzersetz Wirksamkeit der primär auf der Anode abgeschiedenen Anionen dieser Salz

In stärker saurer Alkalisalzlösung ist man auch bei höherer Stromdichte rechtigt, an der Kathode nur die Entladung von $H^{\cdot}$ anzunehmen. Analog man sich vorstellen, daß in stärker alkalischen Lösungen von Sauerstoffsalzen der Anode nur OH'-Entladung eintritt. Darin liegt wie auch in der Vorstell daß diese Anionen in saurer Lösung bei kleinster Stromdichte vor den Anion der Salze entladen werden können, die Voraussetzung, daß in äquivalenter K zentration von allen sauerstoffhaltigen Anionen die OH' am leichtesten entlad sind. Gegen diese Annahme spricht bisher keine Erscheinung.

Für die Vereinfachung der theoretischen Vorstellungen empfiehlt es überall da, wo nicht besondere Gründe die Berücksichtigung der Entladung sauerstoffhaltigen Anionen zweckmäßig erscheinen lassen, von einer eingehen Vorstellung über den Mechanismus der Sauerstoffentwicklung abzusehen und si auf die Vorstellung zu beschränken, daß man in einer Elektrode, welche in ein anodische Sauerstoffentwicklung erlaubenden Elektrolyten anodisch polarisiert wi lediglich einen Träger von Sauerstoff erblickt, dessen Reaktionsfähigkeit durch d Potential der Anode gegeben ist.

2. Anwendungen der elektrolytischen Oxydation.

a) Isomere Umwandlung von Ionen an der Anode.

Die Möglichkeit, an der Anode die positiven Ladungen von Kationen steigern bzw. die negativen Ladungen von Anionen zu vermindern und du solche Oxydationsvorgänge isomere Umwandlungen von Ionen herbeizuführen, wi mannigfach benutzt. Wir sahen oben, daß diese Vorgänge mit großer Geschwi digkeit verlaufen, und sofern die Gleichgewichtspotentiale des Elektrolyten nich negativer sind als die zum Beginn der anodischen Sauerstoffentwicklung erforde lichen Anodenpotentiale, sich mit theoretischer Stromausbeute fortführen lasse bis die an der Anode eingetretene Verarmung an oxydierbaren Ionen so gr geworden ist, daß sie der Stromstärke nicht mehr genügen. Bei nicht zu hoh Stromdichte und guter Bewegung des Elektrolyten tritt dieser Punkt meist e bei starker Erschöpfung des zu oxydierenden Ions im Elektrolyten ein. Di letzten Anteile desselben werden unter immer größeren, durch Sauerstoffentwick lung veranlaßten Stromverlusten oxydiert; die vollständige Oxydation einer be stimmten Ionenmenge verläuft also mit einer der theoretischen um so näher kommenden Gesamtstromausbeute, je höher die Anfangskonzentration ist, mit welch sie zur Elektrolyse gelangt, und je mehr man gegen Schluß derselben die Strom dichte erniedrigt. Diese Oxydationen werden sehr oft in einem mit Diaphragm umschlossenen Anodenraum ausgeführt. Da die bewegende Wirkung der Sauersto entwicklung hier wegfällt, muß für besondere Rührvorrichtungen gesorgt werde

α) Oxydation von Kationen.

Die elektrolytische Oxydation von Kationen im Sinne des Schemas

$$M^{m\oplus} + n\oplus \rightarrow M^{(m+n)\oplus}$$

verläuft an unangreifbaren Anoden meist vollständig. Es können so die Ionen $Fe^{\cdot\cdot}$ oder $Mn^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ bzw. $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$ zu $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ oder $Sn^{\cdot\cdot}$ zu $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ bzw. $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ usf. umgewandelt werden. Auch $Cu^{\cdot}$ oder $Au^{\cdot}$, welche ja bei der elektrolytischen Reduktion dank der gleichzeitigen Abscheidung der be treffenden Metalle, nur bis zum Eintritt eines Gleichgewichtes aus $Cu^{\cdot\cdot}$ bzw. $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ erhalten werden können, werden an einer unlöslichen Anode soweit oxydiert, als es die Fähigkeit der gedachten Gleichgewichte, sich in dem gerade vorliegenden Elek trolyten wiederherzustellen, erlaubt.

Bei der elektrolytischen Herstellung von Salzen der höheren Oxydationsstufe ebenso wie bei der rein chemischen Durchführung solcher Vorgänge dafür gt werden, daß das an Ladungen bereicherte Kation auch die seinem igkeitszuwachs entsprechende Anzahl von Anionen an der Anode findet. It sich an der Anode z. B. der Vorgang ab:

$$2 Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O \rightarrow 2 Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2 OH' \; ,$$

erden die dabei auftretenden OH' die bei der anodischen Entstehung von im Elektrolyten verbliebenen $2 H^{\cdot}$ neutralisieren. Das gegenüber einem $Fe^{\cdot\cdot}$ andene SO_4'' aber genügt einem $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ nicht; es müßte daher, wenn kein wei- SO_4'' vorhanden wäre oder hinzukäme, basisches Ferrisulfat entstehen. Um zu verhindern, fügt man der Anodenlösung hier freie Schwefelsäure hinzu und hickt auch den Kathodenraum mit freier Säure. Anfangs- und Endzustand m Anodenraum sich abspielenden Vorgänge sind dann die durch die Gleichung:

$$2 FeSO_4 + H_2SO_4 + O \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

Ausdruck gebrachten. Es verschwindet also für jedes verbrauchte Äquivalent stoff bei Oxydation von Kationen in Sulfatlösung 1 Äquivalent freie Schwefel- im Anodenraum. Auf 1 Äquivalent an der Anode freigemachten Sauer- bleibt aber $1 H^{\cdot}$ im Elektrolyten. Zugleich wandern, wenn wir die Über- gzahl der $H^{\cdot}$ zu 0,8 annehmen, 0,8 $H^{\cdot}$ aus und 0,2 Äquivalent SO_4'' ein, mmen also hierdurch 0,2 Äquivalente H_2SO_4 der Anodenlösung zu, wenn uivalent in ihr verschwindet. Während bei Ausbleiben von Oxydationen die Säure im Anodenraum sich konzentriert, vermindert sie hier in unserem ihre Konzentration. Die Erscheinungen im Kathodenraum werden natürlich die Oxydationen in keiner Weise berührt, hier findet stets eine Vermin- g der Konzentration der freien Säure statt (vgl. S. 66).

Im Anodenraum sorgt man, um den Verbrauch an Säure zu decken, stets inen Überschuß an dieser. Das hat aber noch einen weiteren Zweck: Es ht die Regel, daß hochwertige Ionen in wässeriger Lösung dahin streben, ganz oder teilweise der starken Anhäufung von Ladungen zu entledigen, und durch Wechselwirkung mit den Ionen des Wassers. Der eine Weg, auf iem dies bei hoch geladenen Kationen geschieht, besteht darin, daß diese OH' des Wassers zu schwer löslichen Hydroxyden zusammentreten; z. B.

$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2 SO_4'' + 4 OH' + 4 H^{\cdot} \rightleftarrows Pb(OH)_4 + 2 SO_4'' + 4 H^{\cdot}$$

$$2 Tl^{\cdot\cdot\cdot} + 3 SO_4'' + 6 OH' + 6 H^{\cdot} \rightleftarrows 2 Tl(OH)_3 + 3 SO_4'' + 6 H^{\cdot} \; .$$

e hydrolytische Wirkung führt zu einem Gleichgewicht; ein immer größerer rschuß an vorhandener freier Säure verhindert immer vollständiger das Aus- n von Hydroxyd und hält das anodisch entstandene Salz des hochwertigen ions in Lösung. So findet der Vorgang der anodischen Bildung von Blei- eroxyd, welcher ja zur elektroanalytischen Bleibestimmung benutzt wird (S. 245), in mäßig saurer Lösung vollständig statt, während in zu stark saurer Lösung rächtliche Mengen von Plumbisalz in Lösung bleiben und an der Kathode zu mbosalz wieder reduziert werden. Dies geschieht namentlich bei Gegenwart ßerer Mengen der starken Salpetersäure. Daß dagegen in 20 prozentiger wefelsäure von dem an der Anode aus Bleisulfat entstehenden Plumbisulfat sehr kleine Mengen der Hydrolyse zu Bleisuperoxyd entgehen, lehrten schon früheren Betrachtungen über die Vorgänge im Bleisammler (S. 142). Soll ier z. B. in einer Lösung von Thallosulfat an der Anode Thallisulfat her- tellt werden, so bedarf es der Gegenwart eines Überschusses an freier wefelsäure, da sonst Thalliumsesquioxyd an der Anode sich niederschlägt.

Ein zweiter Weg, auf welchem hoch geladene Kationen mit OH' des ssers in Wechselwirkung treten können, besteht darin, daß ein Teil der Ladung

der Kationen OH' zu freiem Sauerstoff entlädt; dieser Fall tritt ein beiden Sal des dreiwertigen Kobalts:

$$Co^{\cdot\cdot\cdot} + OH' \rightarrow Co^{\cdot\cdot} + OH; \quad 2\,OH \rightarrow O + H_2O \quad .$$

Durch diesen Vorgang verschwindet ein gewisser Anteil der vom Strome lieferten $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ immer wieder. Seine Geschwindigkeit ist gegeben durch die For

$$-\frac{dx}{dt} = k\,c_{Co^{\cdot\cdot\cdot}} \cdot c_{OH'} \quad ,$$

sie wird also durch Abnahme der OH', bzw. durch Zunahme der freien S vermindert; ein Überschuß an solcher steigert daher auch hier die durch Elek lyse unter gegebenen Umständen zu erreichende Konzentration an Kobalti

Anwendungen finden diese Oxydationen von Kationen, wie eben erw in der Abscheidung von Bleisuperoxyd bei der Ladung des Bleisammlers o zur elektroanalytischen Bleibestimmung.

Ähnlich wie Bleisuperoxyd bei der Elektrolyse von Bleisalzlösungen, entst in Manganosalzlösungen an der Anode Mangansuperoxyd bzw. ein Gem desselben mit Mangansesquioxyd. Die Darstellung der reinen, in ihrer Farb sehr an die der Übermangansäure erinnernden Salze des $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ durch Elektro lyse starker Lösungen von Manganosulfat ist bisher noch nicht mit Sicherhei durchgeführt, wesentlich wohl deshalb, weil es nicht gelang, das Fortschreiten de Vorganges über jene Oxydationsstufe hinaus bis zur Übermangansäure aufzuhalten[1].

Die elektrolytische Oxydierbarkeit der Manganosalze zu höheren Verbindungs stufen des Mangans bzw. zum Mangansuperoxyd kann benutzt werden, um Oxy dationsvorgänge zu beschleunigen[2], welche ohne Katalysatoren nur langsam un unvollkommen verlaufen würden. So wird z. B. eine Lösung von schwefliger Säu bei Gegenwart von Mangansalzen bei 0,0175 Amp/qcm an Bleianoden mit theo retischer Stromausbeute zu Schwefelsäure oxydiert, während ohne Mangansalz unter sonst gleichen Umständen die Ausbeute schlechter ist. Ähnlich wird Tolu durch eine immer wieder elektrolytisch regenerierte schwefelsaure Manganisalz lösung mit guter Ausbeute glatt zu Benzaldehyd oxydiert[3]: $C_6H_5 \cdot CH_3 + 2\,O \rightarrow C_6H_5 \cdot CHO + H_2O$, was ohne diese Salze durch unmittelbare Einwirkung des Elektrolytsauerstoffs kaum gelingt[4]. Deren Wirkung beruht offenbar darauf, daß die höheren Oxydationsstufen des Mangans mit großer Geschwindigkeit viele Oxy dationen ausführen, welche der anodisch entwickelte Sauerstoff selbst nur mit sehr viel kleinerer Geschwindigkeit durchführen könnte.

Eine sehr eigenartige Gruppe von superoxydartigen Körpern, deren chemische Natur noch ganz der Klarstellung bedarf, entsteht bei der Elektrolyse von Silbersalzlösungen an Platinanoden. Auf diesen, zumal an ihren Rändern, entstehen dabei bei gewöhnlicher Temperatur unter wechselnden Bedingungen der Elektrolyse schwarze Kristalle; diese enthalten ein sauerstoffreiches Silber oxyd, Ag_2O_3 oder Ag_3O_4, daneben aber stets gewisse Anteile des im Elektro lyten vorhandenen Silbersalzes, welche ihnen ohne Zerstörung der ganzen Substanz nicht entzogen werden können. So entspricht die Zusammensetzung des aus starker Silbernitratlösung an der Anode vom Strome abgeschiedenen, schon 1804 von Ritter beobachteten Niederschlages der Formel Ag_7NO_{11}[5]; ver mutlich stellt er die Verbindung $2\,Ag_3O_4$, $AgNO_3$ vor. Aus Silberchlorat ent stehen Kristalle $3\,Ag_2O_3$, $AgClO_3$, welche bei längerem Waschen in $2\,Ag_3O_4$,

---

[1]) K. Elbs, Zeitschr. Elektroch. 7, 260 (1900).

[2]) C. F. Boehringer & Söhne, D. R. P. 117129 (1899).

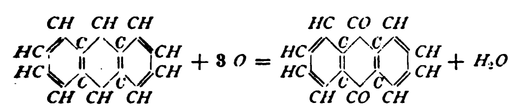
[3]) W. Lang, Chem. Ind. 1904, 454.

[4]) A. Merzbach und J. F. Smith, Zeitschr. Elektroch. 7, 455 (1901); K. Puls, Chem. Ztg. 25, 263 (1901).

[5]) E. Mulder und J. Heringa, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 1 (1895); O. Su. Zeitschr. anorg. Ch. 12, 89, 180; 24, 305; S. Tanatar, ebenda 28, 321 (1901).

O_3 übergehen[1]. Auch aus den Lösungen von Silberfluorid, -sulfat oder tat wurden analoge Stoffe erhalten. Diese Körper sind kräftige Oxydations-el, geben beim Erwärmen über 100° leicht Sauerstoff ab, der Körper Ag_7NO_{11} ei z. B. 5 O unter Hinterlassung von $3\,Ag_2O$ und $1\,AgNO_3$, und erleiden ähn- e Zersetzung unter dem Einfluß des Wassers zumal in der Wärme.

Sehr leicht, und bei nicht zu starker Anreicherung des Oxydationsproduktes an Anode auch mit theoretischer Stromausbeute und mit einer über 90% zu steigern- Materialausbeute, erfolgt an Platin- oder Bleisuperoxydanoden die elektrolytische dation des farblosen Cerosulfats $Ce_2(SO_4)_3$ zum gelben Cerisulfat $Ce(SO_4)_2$. teres, durch ein hohes Oxydationspotential ausgezeichnetes Salz (s. o. S. 131), sich auch insofern als treffliches Oxydationsmittel bewährt, als es manche tigen Oxydationen organischer Verbindungen besonders glatt und ohne störende envorgänge auszuführen erlaubt. Da bei der Aufarbeitung des Monazitsandes die für die Glühstrümpfe gebrauchten Thoriumsalze große Mengen von Cer- en abfallen, kann man die guten Eigenschaften des Cerisulfats als Oxydations- el ohne große Kosten auch technisch verwerten[2]. Man führt mit ihnen z. B. Oxydation des Anthrazens zum Anthrachinon



der Weise durch, daß man das Anthrazen in 20 prozentige Schwefelsäure, che 2% Cerisulfat enthält, unter lebhaftem Umrühren einträgt. Als Anode nt ein verbleites Gefäß, in welches, ohne daß ein Diaphragma nötig ist, die thode taucht. Bei $D_A = 0{,}05$ Amp/qcm und bei 70 bis 90°, zuletzt 100° und bis 3,5 Volt wird das Anthrachinon in fast quantitativer Ausbeute und in ter Reinheit erhalten. Das Cerisulfat oxydiert das Anthrazen, und das ent- hende Cerosulfat wird vom Strome mit großer Schnelligkeit in das Cerisulfat rückverwandelt und dieses vom Anthrazen mit solcher Geschwindigkeit wieder braucht, daß der Elektrolyt während der Operation gar nicht die gelbe Farbe s Cerisulfats zeigt, bis deren Auftreten das Ende der Oxydation des an- wandten Anthrazens ankündigt. Deshalb braucht auch hier, solange noch nthrazen vorhanden ist, eine kathodische Reduktion des Cerisulfats nicht be- rchtet zu werden. In ganz der gleichen Weise kann Naphthalin zu Naphthochinon, enantren zum Phenantrenchinon oxydiert werden. Das Cerisulfat spielt bei esen Oxydationen wieder die Rolle eines Katalysators. Ohne dasselbe wird n einer Platinanode Anthrazen, auch wenn es z. B. in Aceton bei Gegenwart von chwefelsäure gelöst ist, nur unvollkommen und unter gleichzeitiger Sauerstoff- ntwicklung, also bei viel höherem Anodenpotential, oxydiert[3], als wenn das bei iederem Potential entstehende Cerisulfat den Sauerstoff mit großer Geschwindig- eit an das Anthrazen überträgt.

Das Cerisulfat zersetzt sich in wässeriger Lösung langsam in Cerosulfat und auerstoff; es kann daher das Cerosulfat nicht bis auf die letzten Anteile zu Cerisulfat elektrolytisch oxydiert werden. In sehr viel stärkerer Weise spielt die reiwillige Sauerstoffabgabe der höheren Oxydationsstufe eine Rolle bei der elektro- ytischen Oxydation der roten Kobaltosalze zu den grünen Kobaltisalzen. Die große Zersetzlichkeit der einfachen Kobaltisalze macht andererseits gerade für sie die elek- rolytische Darstellung besonders vorteilhaft, weil ja bei dieser die Oxydationsprodukte ich bilden ohne gleichzeitige Entstehung reduzierter Stoffe aus den angewandten Oxydationsmitteln, also von solchen auch nicht getrennt zu werden brauchen.

[1] G. Coffetti, Atti d. R. Ist. Veneto, 62. 2. 765 (1903).
[2] Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R. P. 152063 (1902) nach M. Moest.
[3] A. Fontana und F. M. Perkin, Chem. Centralbl. 1904. 2. 708.

Das Kobalti-Ion vermag, wie wir sahen, unter Sauerstoffentwicklung Wasser zu zersetzen, und das Oxydationspotential einer verdünnten Kob Kobaltosulfatlösung liegt ein wenig über dem zum Beginn der Sauerstoffentwick aus saurer Lösung am glatten Platin erforderlichen Potential. Deshalb kann a die elektrolytische Oxydation des Kobaltosulfats nicht ohne Sauerstoffentwickl vor sich gehen. Diese erfolgt hier teils aus dem ganzen Elektrolyten, al sekundär, teils primär an der Anode. Steigt in der Lösung die Konzentrati der Kobalti-Ionen, so muß die sekundäre Sauerstoffentwicklung zunehmen. D zugleich auch die an der Anode vor sich gehende Sauerstoffentwicklung an Um-fang wächst, ist wahrscheinlich, da das Platin der Anode die wasserzersetze Wirkung des Kobaltisulfats katalytisch beschleunigt und gerade an der Ano dieses Salz in verhältnismäßig hoher Konzentration vorliegt.

Während der Entstehung des Kobaltisulfats vermindert sich die zur Erhöhu der Kobaltisalzkonzentration verwertete Stromarbeit also dauernd, bis schließlic die Stromausbeute an Kobaltisulfat auf den Wert Null herabgeht. Unterbrich man den Strom, so verschwindet allmählich alles im Elektrolyten von ihm er-zeugte Kobaltisulfat unter Sauerstoffentwicklung von selbst wieder. Der vo Strom an der Anode in einer Kobaltosulfatlösung hervorgerufene Zustand ist al ein Zwangszustand, welcher nur dadurch eintreten kann, daß er mit größerer Ge-schwindigkeit gebildet werden als sich selbst zerstören kann.

Alle Einflüsse, welche die Geschwindigkeit der vom Kobaltisulfat ausgeübte wasserzersetzenden Wirkung vermindern, erhöhen die an diesem Salze erreichbar Konzentration, d. h. diejenige, bei welcher Gleichheit von dessen Nachbildung und Zersetzungsgeschwindigkeit eintritt. Für die Herstellung an Kobaltisulfa reicher Lösungen ist daher Anwendung niederer Temperatur und tunlichst hohe Säurekonzentration besonders wichtig. Dadurch ist die Benutzung sehr starke Kobaltosulfatlösungen ausgeschlossen, da die Löslichkeit der Schwermetallsulfate durch Gegenwart von Schwefelsäure stark vermindert wird. Da die Herstellung der Kobaltisalze in Lösung immer nur bis zu einem gewissen Grenzwerte der Konzentration der $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ führt, wäre es auch gar nicht zweckmäßig, eine sehr kon-zentrierte Kobaltolösung zu ihrer Herstellung zu verwenden, weil deren Über-führung in Kobaltisalz dann eine verhältnismäßig sehr unvollkommene wäre.

Die nachträgliche Abscheidung fester Salze aus den bis zum Höchstgehalt an Kobaltisulfat elektrolytisierten Kobaltosulfatlösungen ist wegen ihrer Zersetzlichkeit untunlich. Festes Kobaltisulfat kann man bei der Elektrolyse nur dadurch erhalten, daß dieses Salz in starker Schwefelsäure schwer löslich ist und aus ihr zu kri-stallisieren beginnt, ehe es in der Lösung solche Konzentration erreicht, daß die Stromausbeute auf Null herabgeht. Einfache Kobaltisalze, bei denen gleiches nicht eintritt, sind in fester Form nicht abzuscheiden. Die Herstellung festen Kobaltisulfates gelingt sehr einfach, wenn man 8-*n*-Schwefelsäure als Lösungs-mittel für Kobaltosulfat benutzt, damit bei 25° sättigt und solche Lösung unter allmählicher Abkühlung und dann dauernd bei 0° mit etwa 0,04 Amp/qcm an einer Platinanode elektrolysiert bis sie zu einem Brei grüner Kristallblättchen von $Co_2(SO_4)_3$, $18 H_2O$ gesteht[2]).

Das mit einem Reinheitsgrad von etwa 90 % zu erhaltende rohe Salz kann, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, zur Darstellung reiner Alaune des Kobalts benutzt werden.

Sehr viel beständiger als in Lösungen der einfachen Salze ist dreiwertiges Kobalt in denen seiner komplexen Salze, wie in $K_3 Co Cy_6$ oder $K_3 Co(C_2O_4)_3$: die in diesen vorhandene sehr kleine $Co^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration veranlaßt, daß diese Salze nicht mehr mit merklicher Geschwindigkeit Wasser zersetzen. Sie sind daher

---

[1]) H. Marschall, Journ. Chem. Soc. 60, 760 (1891).
[2]) E. Oberer, Dissert. Zürich 1903.

einer oder nur geringer anodischer Sauerstoffentwicklung elektrolytisch darr und ihre Lösungen können ohne Zersetzung eingedampft werden. Namentür die Darstellung der Kobaltioxalate[1]) ist die Elektrolyse mit Vorteil t worden. Man oxydiert starke Lösungen von Kaliumoxalat, welche mit toxalat gesättigt sind, mit etwa 0,05 Amp/qcm an einer Platinanode und er Tonzelle. Dabei wird neben den $Co^{\cdot\cdot}$ auch ein Teil der oxalsauren oxydiert; es scheidet sich daher der von diesen in Lösung gehaltene Anteil Kobaltooxalats aus, während ein anderer Teil desselben in Kobaltioxalat überund in Lösung bleibt. Bei vorsichtigem Eindampfen der erhaltenen grünen g kristallisiert das Salz $K_3Co(C_2O_4)_3$, $3H_2O$ alsbald im Zustande der Reinaus.

β) Oxydation von Anionen.

Die nach dem Schema

$$X^{n}\ominus + m\oplus \rightarrow X^{(n-m)}\ominus$$

laufende isomere Umwandlung von Anionen findet lediglich Anwendung bei Oxydation von Salzen. Damit statt solcher nicht an der Anode die gerade den angewandten Fällen recht unbeständigen, freien Säuren entstehen, arbeitet n hier in alkalischer Lösung, kann also Eisen oder Nickel als Anodenmaterial enden. Der Kathodenraum ist durch ein Zementdiaphragma vom Anodenraum tennt, und ist mit schwacher Alkalilauge zu beschicken; deren Konzentration l hier durch die Ionenwanderung im Kathodenraum vergrößert; im Anodenm wird sie daher (vgl. S. 66) verkleinert, wenn keine Oxydation stattfindet. Da Eintritt einer solchen nun aber auf 2 zur Erzeugung von 1 Atom anodischen erstoffs entladene OH' stets $2\,OH'$ wieder erzeugt, z. B.

$$2\,MnO_4'' + O + H_2O \rightarrow 2\,MnO_4' + 2\,OH'$$

d andererseits OH' aus dem Kathodenraum einwandern, so steigt im Anodenm die Alkalikonzentration, wenn hier Oxydationen von Anionen stattfinden. zen wir z. B. die Überführungszahl des OH' in KOH zu 0,75, so folgt, daß n einem Äquivalent Kali, welches auf 1 Äquivalent im Anodenraum verbrauchten erstoffs frei wird, 75% der Anodenlauge und 25% der Kathodenlauge zugute men, wenn die Stromleitung durch das Diaphragma nur von den Ionen des lihydrats bewirkt würde. Da aber stets auch Anionen der im Anodenraum vorndenen Salze im Diaphragma anwesend sind, wird in Wirklichkeit die Alkalinahme im Kathodenraum größer, im Anodenraume kleiner sein als angegeben.

In sehr großem Maße technisch angewendet wird die elektrolytische Oxytion des Kaliummanganats zu Permanganat[2]); der weitaus größte Teil (in eutschland und Österreich wohl die Gesamtproduktion) dieses wichtigen Salzes ird schon seit längerer Zeit von einer Anzahl Fabriken elektrolytisch dargestellt, och sind die Einzelheiten der befolgten Arbeitsweise nicht bekannt gegeben. er als Ausgangsmaterial dienende Braunstein wird durch Schmelzen mit Kaliydrat unter der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffs in grünes Manganat erwandelt. Die alkalische Lösung dieser Schmelze wird im Anodenraum oxyiert, welcher jedenfalls durch Zementdiaphragmen vom Kathodenraume getrennt t. Bei mäßiger Stromdichte verläuft auch dieser Vorgang bei gewöhnlicher Temperatur mit theoretischer Stromausbeute. Da aber kurz vor der Vollendung er Oxydation freier Sauerstoff auftreten muß, ist die praktisch erreichte Stromusbeute etwa 95%. Die Spannung braucht wohl 4 Volt nicht wesentlich zu

[1]) F. Kehrmann und M. Pickersgill, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 2324 (1891).
[2]) Zuerst beschrieben von der Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, D. R. P. 3782 (1884).

überschreiten[1]). Durch Eintragen neuen festen Manganats kann man den lyten im Anodenraum so weit an Alkali und an Permanganat anreichern, teres, in starken Alkalilösungen sehr schwer lösliche Salz auskristallisiert[2]); lich kann der anodisch oxydierte Elektrolyt auch durch Eindampfen auf Permanganat und starke Alkalilauge verarbeitet werden. Außer der große fachheit in der Ausführung der Oxydation hat die elektrolytische Perma darstellung gegenüber der früher z. B. durch Einleiten von Kohlensäure Manganatlösung im Sinne der Gleichung:

$$3\,K_2MnO_4 + 2\,CO_2 = 2\,KMnO_4 + MnO_2 + 2\,K_2CO_3$$

bewirkten Umwandlung den zwiefachen Vorteil, daß nicht ein Teil des Manganat aufgeschlossenen Mangandioxydes zurückgebildet wird, und daß Alkalihydrat durch Übergang in Karbonat verloren geht. Bei der Elek wird alles nicht im Permanganat verbleibende Kali teils durch die Anreic desselben im Kathodenraum teils in den Mutterlaugen, aus denen das manganat kristallisiert ist, wieder gewonnen zur Verwendung für neue Aufsch

Auch bei der Herstellung des Ferricyankaliums aus Ferrocyankaliu die Technik von der früher gebrauchten, in der Einwirkung von Chlor a Lösung des letzteren Salzes bestehenden Darstellungsweise zum elektrolyti Verfahren übergegangen. Der Vorgang:

$$2\,K_4FeCy_6 + O + H_2O \rightarrow 2\,K_3FeCy_6 + 2\,KOH$$

verläuft bei der Stromdichte $D_A = 0{,}003$ Amp/qcm in gut bewegtem Elektro mit theoretischer Stromausbeute, bis die bei 20° im Sättigungszustande 0,55 in 1 Liter enthaltende Lösung von Ferrocyankalium auf 0,047 Mol (1,7 %) h gegangen ist[3]). Unter einigen Verlusten an Stromausbeute wird man aber vollständige Oxydation des gelben Blutlaugensalzes leicht erreichen und die Möglichkeit, nach beendeter Elektrolyse eine freies Kali enthaltende, fremden Salzen freie Lösung des roten Blutlaugensalzes zur Kristallisatio bringen.

Der glatte Verlauf dieser Oxydation ist sehr wesentlich bedingt durch sehr komplexe Natur des Radikals $FeCy_6''''$, welches keine merklichen Mengen Cyanionen abspaltet. Ähnliche, aber weniger komplexe Anionen, wie Mn oder $CoCy_6''''$ werden, sobald freier Sauerstoff in ihren Lösungen anodisch auf zerstört, indem die mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen Cyanionen Bildung von Ammoniak und Kohlensäure der anodischen Oxydation un liegen und höhere Oxyde von Mangan oder Kobalt an der Anode aus Die elektrolytische Oxydation von K_4MnCy_6 oder K_4CoCy_6 darf jedenfalls über den Beginn der anodischen Sauerstoffentwicklung hinaus fortgesetzt wer

γ) Oxydation von Kationen zu Anionen.

Eine besondere Art der elektrolytischen Oxydation bilden solche Vorgä bei welchen Kationen von niederer Wertigkeit in Säureanionen verwandelt wer der Übergang von Manganosulfat in Übermangansäure[4]) sowie derjenige

---

[1]) Trifft dies zu, so würde eine Pferdekraftstunde etwa 52 g Sauerstoff zur Oxyd des Permanganats liefern. Die FARBENFABRIKEN VORM. BAYER & Co. wollen (D. R. P. 11 [1900]) das Manganat durch Ozon zu Permanganat oxydieren. Da aber z. B. in den O satoren von SIEMENS & HALSKE eine Pferdestärkestunde nur 20—25 g Ozon erzeugt, dieses immer nur mit einem Teil, meist nur mit $^1/_3$, seiner Sauerstoffatome oxydierend wirkt, so das Ozonverfahren zurzeit mit der Elektrolyse bei der Permanganatdarstellung nicht in We bewerb treten.

[2]) SALZBERGWERK NEU-STASSFURT, D. R. P. 101710 (1898).

[3]) H. VON HAYEK, Zeitschr. anorg. Ch. 39, 240 (1904).

[4]) K. ELBS, Zeitschr. Elektroch. 7, 261 (1900).

...isulfates in Chromsäure gehören hierher. Namentlich der letztere Vorgang ...gehend untersucht, und soll daher hier allein näher betrachtet werden. ...könnte seinen Verlauf sich im Sinne folgender Gleichungen vorstellen:

$$2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,SO_4'' + 3\,O + 3\,H_2O \rightarrow 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 3\,SO_4'' + 6\,OH'$$

$$...^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 3\,SO_4'' + 16\,OH' + 16\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,CrO_4'' + 3\,SO_4'' + 16\,H^{\cdot} + 8\,H_2O\ .$$

...ch würde $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ zunächst zu $Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ oxydiert werden; diese sehr hochwertigen ...onen aber würden alsbald vollkommen durch das Wasser hydrolytisch in das ...eradikal CrO_4'' überführt.

Es besteht nun aber die Tatsache, daß die Oxydation des reinen Chromi...ts am Platin ausbleibt[2]) und zu ihrer Durchführung der Gegenwart des Blei...eroxydes als Katalysator bedarf; ohne solchen muß also ihre Geschwindigkeit ... verschwindend kleine sein. Dadurch würde dieser Vorgang gegenüber anderen ...ichen eine Sonderstellung einnehmen. Deshalb formuliert man den Vorgang ...eicht einfacher durch Zusammenziehung obiger Gleichungen zu der folgenden:

$$2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,O + 5\,H_2O \rightarrow 2\,CrO_4'' + 10\,H^{\cdot}\ .$$

...betrachtet, erscheint die elektrolytische Oxydation der Chromi-Ionen zu Chrom...re nicht mehr als ein auf isomerer Umwandlung von Ionen beruhender, sondern ... ein in der Erhöhung des Sauerstoffgehaltes von Ionen bestehender elektro...ischer Oxydationsvorgang. Da er aber so wie so seiner Eigenart nach eine ...onderte Behandlung erfordert, sei er an dieser Stelle erörtert.

Während an Platinanoden aus reiner saurer Chromsulfatlösung nur Sauer...ff sich entwickelt, kann die Stromausbeute bei der Herstellung der Chromsäure ... solchen Lösungen bei Benutzung von Bleisuperoxydanoden[1]) auf annähernd ...0 % gesteigert werden. Die Wirksamkeit dieser Anoden besteht auch hier, ganz ... bei der Herstellung der Überjodsäure, in einer katalytischen Beschleunigung ...s Oxydationsvorganges, welche sich in einer den Ersatz der Platinanode durch ...eisuperoxyd begleitenden Potentialverminderung bekundet[2]).

Eine weitere Eigenart der elektrolytischen Chromsäurebildung erhellt aus ...igen Gleichungen, welche lehren, daß bei ihr im Anodenraum freie Säure ent...eht, und keine Säure verbraucht wird. Eine weitere Vermehrung erfährt die ...ie Schwefelsäure im Anodenraum durch die Wanderungserscheinungen und ...ar auf Kosten der Säure im Kathodenraum.

Die Chromsäure findet mannigfache Anwendung als Oxydationsmittel in der ...anischen Chemie, besonders in sehr großem Maße in der Darstellung des für ... Alizaringewinnung erforderlichen Anthrachinons aus Anthrazen. Dabei geht ...e Chromsäure wieder in Chromisulfat über, falls die Lösung die notwendige ...enge Schwefelsäure enthält:

$$2\,H_2CrO_4 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 5\,H_2O + 3\,O\ .$$

Hierbei wird also die gleiche Menge Schwefelsäure wieder verbraucht, welche ...ei der anodischen Bildung der Chromsäure entstanden ist, während die durch ...ie Ionenwanderung aus dem nur Schwefelsäurelösung enthaltenden Kathodenraume ...inzugekommene Menge Schwefelsäure erhalten bleibt.

Die Elektrolyse gestattet nun in sehr einfacher Weise die auf anderem Wege ...icht einfach und ökonomisch durchführbare Wiederherstellung der Chromsäure ...s Chromsulfat, so daß diese dann zwischen der Anode und dem zu oxydierenden Körper als Sauerstoffüberträger zirkuliert.

Die einfachste Ausführung dieses Verfahrens bestände darin, daß man die ...u oxydierende Substanz in die aus Kaliumbichromat und überschüssiger Schwefel-

---

1) REGELSBERGER, Zeitschr. Elektroch. 6, 308 (1899).

2) Noch nicht veröffentlichte, im Dresdener Laboratorium ausgeführte Versuche von E. MÜLLER und M. SOLLER.

säure hergestellte Oxydationslösung einträge und letztere zugleich zwisc elektroden elektrolysiere[1]). Dabei würde, wenn die zu oxydierende o Substanz stets in gewissem Überschusse vorhanden wäre, die Chromsäur reduziert, das Chromsulfat dann an der Anode wieder oxydiert ist. Diese können aber nur dann glatt verlaufen, wenn die an der Anode zurück Chromsäure immer sofort durch die Reduktionsmittel im Elektrolyten v würde. Im anderen Falle verbleiben Anteile von ihr eine gewisse Ze Lösung, gelangen an die Kathode und werden hier reduziert. Das bede Stromverluste. In Wirklichkeit gestalten sich auch die Dinge in diese da die Oxydationen mittels Chromsäure verhältnismäßig langsam verlau

Man muß deshalb die Chromsäure unter Anwendung von Diaphr besonderen Apparaten regenerieren und in anderen zur Oxydation v Le Blanc[2]) hat dies Verfahren, nachdem ihm zusammen mit Villeroy in Mettlach die Herstellung genügend säurefester Diaphragmen (vgl. S lungen war, folgendermaßen durchgebildet: Die bei ihrer Einwirkung nische Substanzen zu Chromisulfat reduzierte Lösung, welche zweckn 100 g Cr_2O_3 und 350 g H_2SO_4 in 1 Liter eingerichtet wird, gelangt zu lyse zwischen Bleielektroden. Würde sie alsbald an die Anoden geführt, im Kathodenraum verdünnte Schwefelsäure sich befindet, so müßte si der Ionenwanderung die Chromlauge bei jeder neuen Regenerierung an säure anreichern auf Kosten von derjenigen der Kathodenabteile. Un vermeiden, benutzt man die aus den Oxydationsgefäßen kommende Ch lösung auch als Kathodenlauge und läßt sie zunächst die Kathodenat Bäder durchströmen. Dabei verliert sie an freier Schwefelsäure, welc Anodenabteile übertritt. Fließt alsdann die Lösung in der gleichen durch die Kathodenräume auch durch die Anodenabteile, so erhält sie, sie hier oxydiert wird, auch die vorher verlorene Schwefelsäure zurück langt mit dieser wieder in die Oxydationsgefäße. Auf diese Weis ganz kontinuierlicher Kreislauf möglich. Die Stromausbeute kann, da Elektrodenmaterial benutzt wird, zwischen 70 und 90 % gehalten wer Spannung beläuft sich bei einer Stromdichte von über 0,03 Amp qcm 50° auf 3,5 Volt.

Ob dieses von den sehr große Alizarinmengen erzeugenden Höchs werken in einer mit der Wasserkraft des Lech betriebenen Anlage in Gers Großen ausgeführte Verfahren durch die scheinbar viel einfachere, von de Firma patentierte neuere Arbeitsweise mit Cerisulfat ersetzt werden kann bekannt geworden.

b) Polymerisation von Anionen.

Die Fähigkeit des Stromes, sauerstoffhaltige Anionen zu polymeren zu oxydieren, macht sich namentlich bei den Sauerstoffverbindungen des bemerkbar, bei welchen die Neigung zur Polymerisation mannigfach und z. B. durch folgende Paare von Salzen gekennzeichnet ist:

Thiosulfate	$M_2S_2O_3$	} ;	Sulfite	M_2SO_3	} ;	Sulfate M_2
Tetrathionate	$M_2S_4O_6$		Dithionate	$M_2S_2O_6$		Persulfate M_2

Von diesen können rein chemisch die Thiosulfate zu Tetrathionat Jod, die Sulfite zu Dithionaten durch höhere Metalloxyde oxydiert wer das gleiche kann elektrolytisch geschehen, während der Übergang der Persulfaten bisher nur mit Hilfe der Elektrolyse gelungen ist.

[1]) F. Darmstädter, D. R. P. 109012 (1897).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 290 (1900). D. R. P. 103860 (1898).

...e diese im Sinne der Gleichungen:

$$2\,OH' + 2\,H^{\cdot} + 2\oplus \rightarrow 2\,H^{\cdot} + O + H_2O$$

$$2\,S_xO_y'' + O + H_2O \rightarrow S_{2x}O_{2y}'' + 2\,OH'$$

...nden Vorgänge haben das Gemeinsame, daß in ursprünglich neutraler, vom ...enraum abgegrenzter Anodenlösung die Neutralität vollkommen erhalten ... wenn der durch die Entladung der OH' erzeugte Sauerstoff vollständig durch ...ydation verbraucht wird. Aber schon, wenn gewisse kleine Anteile desselben ... Elektrode absorbiert bleiben, wird der Elektrolyt schwachsauer durch die ...er Entladung des absorbierten Sauerstoffs zurückgelassenen $H^{\cdot}$, und sehr er... wird die Ansäuerung, wenn freier Sauerstoff entweicht. Läßt man aber ...en- und Kathodenflüssigkeit sich frei miteinander mischen, so wird ein ur...glich neutraler Elektrolyt durch die in Rede stehenden Oxydationsvorgänge ...ch, weil das an der Kathode entstehende Alkali hier keine oder wenigstens ... ihm an Menge äquivalente, von der Anode kommende freie Säure vorfindet. ...brigen aber weisen die einzelnen Vorgänge je nach der chemischen Natur der ... verschwindenden und entstehenden Stoffe mannigfache Unterschiede auf.

Die elektrolytische Oxydation des Natriumthiosulfates zum Tetra...nat[1]):

$$2\,S_2O_3'' + O + H_2O \rightarrow S_4O_6'' + 2\,OH'$$

...ler bei anodischer Polarisierung einer in reine Thiosulfatlösung tauchenden ...greifbaren Anode das geringste Potential erfordernde Vorgang; er verläuft ... quantitativer Stromausbeute, solange keine Einflüsse da sind, welche das ...sulfat oder das Tetrathionat verändern. Gegen weitere Einwirkung von ...trolytischem Sauerstoff ist letzteres recht beständig, dagegen unterliegt es ...a in schwach alkalischer Lösung einer hydrolytischen Spaltung, deren Anfangs- ... wahrscheinlicher Endzustand durch die Gleichung:

$$4\,Na_2S_4O_6 + 6\,NaOH \rightarrow 5\,Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2S_3O_6 + 3\,H_2O$$

...ergegeben werden kann. Es wird dabei Thiosulfat zurückgebildet, und es ...steht das sehr leicht zu Sulfat oxydierbare Trithionat; in alkalischer Lösung ...steht an der Anode also aus Thiosulfat neben bzw. an Stelle von Tetrathionat ...at. Ist andererseits die Lösung schwach sauer, so entsteht nach

$$S_2O_3'' + H^{\cdot} \rightarrow HSO_3' + S$$

...lfit. Dieses wird vom Elektrolytsauerstoff leicht und zwar schon mit den bei ... Thiosulfatoxydation herrschenden Anodenpotentialen von —0,47 bis —0,67 ...lt zu Sulfat oxydiert:

$$HSO_3' + O \rightarrow SO_4'' + H^{\cdot} \quad .$$

...bei kommt also zu den bei der Abscheidung von 1 O verbleibenden beiden $H^{\cdot}$ ...ch ein drittes, die Lösung wird stärker sauer, die Bildung von Sulfat (neben ...hwefel) begünstigt sich also selbst.

Daraus folgt, daß die elektrolytische Bildung von Tetrathionat nur in ganz ...utraler Lösung erfolgen kann und gegen Änderungen der Neutralität sehr ...pfindlich ist. Man kann den Vorgang daher nur unter Umständen verfolgen, ...i denen es gänzlich ausgeschlossen ist, daß kathodisches Alkali in den Anoden...um gelangt, also z. B. durch Einschaltung zweier Diaphragmen zwischen Kathode ...d Anode und häufiges Neutralisieren bzw. Erneuern der zwischen den Dia...ragmen befindlichen Lösung. Schwerer auszuschließen ist die Entstehung freier ...ure an der Anode, da der Elektrolytsauerstoff auch trotz der katalytischen Be...leunigung durch eine platinierte Anode (vgl. S. 456) selbst bei kleiner Strom...hte nicht so schnell zur Tetrathionatbildung verbraucht wird, wie er entsteht,

[1]) J. C. THATCHER, Zeitschr. phys. Ch. 47, 641 (1904).

und daher sich in der Elektrode ansammelt, deren Potential steigernd u in der Lösung lassend. Ein Zusatz von etwas Calciumkarbonat zum Elekt vermindert diese Störungen.

Noch günstiger aber wirkt eine Spur Jodkalium. Da nämlich die R $J_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaJ + Na_2S_4O_6$ sehr viel rascher als diejenige de trolytsauerstoffs verläuft und bei den zur Thiosulfatoxydation erforderlichen tialen der Strom auch Jodionen entlädt, so halten diese, da sie unter Er von Tetrathionat immer schnell wieder zurückgebildet werden, eine überrei Abscheidung von Sauerstoff hintenan. Das Jodkalium wirkt hier also als l sator für die Tetrathionatbildung und hält das Anodenpotential niedrig. $^1/_{25}$-n-$Na_2S_2O_3$-Lösung, welche durch KJ $^1/_{1600}$-normal ist, kann so b zum Verschwinden des Thiosulfates oxydiert werden, ohne daß mehr als des Thiosulfatschwefels in Sulfat übergehen. Dazu ist aber stets eine sehr Stromdichte, also langdauernde Elektrolyse erforderlich. Da aber eine k trierte Tetrathionatlösung schon durch die Hydroxylionen des Wassers schneller hydrolysiert wird, je stärker sie ist, so kann die Elektrolyse zur Herstellung festen Tetrathionats sondern höchstens zur Bereitung verd Lösungen dieses Salzes dienen.

Die elektrolytischen Oxydation der schwefligsauren Salze z thionaten[1]) erfolgt stets gleich der entsprechenden, rein chemischen Ox unter gleichzeitigem Auftreten von Sulfaten, da von den beiden für das S möglichen Oxydationsvorgängen:

$$SO_3'' + O \rightarrow SO_4''$$

$$2SO_3'' + O + H_2O \rightarrow S_2O_6'' + 2OH'$$

der erstere das niedere Anodenpotential erfordert, doch gehen beide noch den zur Entwicklung von freiem Sauerstoff nötigen Potentialen vor sic Oxydation des Sulfites erfolgt also insgesamt mit theoretischer Stromau und je höher das Anodenpotential ist, ein um so größerer Anteil des Stromes Dithionat. Schon in den allgemeinen theoretischen Erörterungen (S. 453) gezeigt, wie man sich hier der künstlichen Steigerung des Anodenpotentia platiniertem Platin durch Sauerstoffbeladung bedient, um die Anode zur Dit bildung zu befähigen; an frisch platinierter Anode wird bei —0,32 bis —0,3 das Sulfit glattauf zu Sulfat oxydiert, an anodisch gut vorpolarisierter Anod —0,64 bis —0,78 Volt, aber werden 47% des Stromes zur Dithionaterzeugur braucht. Etwa die gleiche Stromausbeute an Dithionat kann an vorpolaris glattem Platin erhalten werden; eine weitere wesentliche Steigerung aber ist nicht gelungen. Ein Verlust an Dithionat durch weitere Oxydation tritt nic Da sowohl das Sulfit wie das Dithionat der Reduktion nicht unterliegen, kan die Oxydation des Sulfits ohne Diaphragma vornehmen. Im Elektrolyten steht dabei, in dem Maße als sich Dithionat bildet, auch freies Alkali; verändert keinen der an den Vorgängen beteiligten Stoffe, und beeinflußt jene selbst nicht. Dagegen ist vorhandene Säure der Dithionatbildung schä Bisulfite, also die Anionen HSO_3', geben unter keinen Umständen Dit Deshalb hört die Dithionatbildung bei sehr hoher Stromdichte sowie bein treten von anodischer Sauerstoffentwicklung in sehr verdünnten Sulfitlösunge denn in beiden Fällen ist die Lösung um die Anode sauer. Das schön kr sierende Natriumdithionat $Na_2S_2O_6$, $2H_2O$ kann man also elektrolytisch stellen, indem man eine neutrale oder alkalische, kalt gesättigte Lösun Natriumsulfitlösung mit einer vorher in Natronlauge gut vorpolarisierten, nierten Anode gegenüber beliebigen Kathoden und etwa mit $D_A = 0{,}01$ Am elektrolysiert, bis das Sulfit nahezu verschwunden ist. Da auch eine stark

---

[1]) A. Friessner, Zeitschr. Elektroch. 10, 265 (1904).

rung der Sulfitkonzentration der Dithionatbildung keinen wesentlichen Abtut, wahrscheinlich weil die dadurch gegebene Steigerung des Anodentials die an sich schädliche Wirkung der Konzentrationsverminderung wieder bt, so verläuft die Dithionatbildung mit wenig veränderter Stromausbeute st zur Erschöpfung des Sulfits. Im Elektrolyten wird nach Schluß der olyse durch Erwärmen mit etwas Wasserstoffsuperoxyd der Rest des Sulfits fat verwandelt. Nach dem Eindampfen bis zur beginnenden Kristallisation man in reichlicher Menge die abgeschiedenen Kristalle des Dithionats von anz anders gestalteten und leicht verwitternden des Natriumsulfats trennen.

Die Oxydation der Schwefelsäure und ihrer Salze zur Überschwefelsäure deren Salzen ist ausschließlich mit Hilfe der Elektrolyse möglich. Die ehung der Überschwefelsäure bei der Elektrolyse der Schwefelsäure wurde t von BERTHELOT[1]) beobachtet, und F. RICHARZ[2]) ermittelte die für ihr Aufa günstigsten Bedingungen. Die Darstellung kristallisierter Persulfate geschah st durch HUGH MARSHALL[3]).

Von Wichtigkeit für die Beurteilung der elektrolytischen Entstehung zumal freien Überschwefelsäure ist die genaue Kenntnis ihres chemischen Verens, deren Klarlegung wir vor allem A. v. BAEYER und V. VILLINGER[4]) verken.

Von der Schwefelsäure und ihren Salzen unterscheiden sich die überschwefelen Verbindungen dadurch, daß sie weder von Baryum- noch von Bleisalzen llt werden, da die Persulfate von Baryum und Blei leicht löslich sind, und sie eine kräftige oxydierende Wirkung z. B. auf Ferrosalze ausüben, worauf ihre analytische Bestimmung gründet[5]). Aus Jodkaliumlösungen dagegen eiden sie nur sehr langsam Jod ab.

Die Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$[6]) kann als eine vom Wasserstoffsuperoxyd ableitende Disulfosäure $HOSO_2 \cdot O \cdot O \cdot SO_2OH$ betrachtet werden.

Eine wichtige Umwandlung erfährt die Überschwefelsäure durch Schwefele: Übergießt man Kaliumpersulfat mit konzentrierter Schwefelsäure, so zeigt, H. CARO[7]) gefunden hat, die Flüssigkeit die der Überschwefelsäure abgehende enschaft, Anilin zu Nitrosobenzol zu oxydieren. Die in ihr jetzt vorhandene e Säure, die Carosche Säure, wird durch Baryumkarbonat sofort zerstört, n aber durch Monobaryumphosphat von der überschüssigen Schwefelsäure ennt werden[8]). So gelangt man zu einer, freie Phosphorsäure enthaltenden ung der neuen Säure; in reinem Zustande ist sie ebensowenig wie die Überwefelsäure darzustellen, aber das Verhältnis ihres Oxydationswertes zu der aus ihr erhaltenden Menge SO_3 ergibt für sie die Formel $H_2SO_5 = HO \cdot O \cdot SO_2OH$[9]). e Carosche Säure ist danach eine Monosulfosäure des Wasserstoffsuperoxyds d als solche einbasisch. Außer durch ihr Verhalten gegen Anilin unterscheidet sich von der Überschwefelsäure dadurch, daß sie sehr rasch, diese aber nur hr langsam, Jod aus Jodkaliumlösungen abscheidet. Dadurch können beide uren nebeneinander angenähert bestimmt werden.

---

1) Compt. rend. 86, 20, 71, 277, (1878); 90, 269, 331, (1880); 112, 1481 (1891).
2) Wied. Ann. 24, 183 (1885); 31, 912 (1887).
3) Journ. Chem. Soc. 59, 771 (1896).
4) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 853 (1901); s. dort auch die Würdigung der Anteilnahme M. TRAUBE an der Feststellung dieser Verhältnisse.
5) M. LE BLANC und M. ECKARDT, Zeitschr. Elektroch. 5, 355 (1899).
6) Über die Molekulargröße der Persulfate s. Chem. Ztg. 16, 838 (1892), G. BREDIG, itschr. phys. Ch. 12, 230 (1893), G. MOELLER, ebenda 12, 555 (1893).
7) Zeitschr. angew. Ch. 1898, 845.
8) Vgl. M. TRAUBE, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1765 (1891).
9) Diskussion über die Formeln H_2SO_5 und $H_2S_2O_8$ s. H. E. ARMSTRONG und T. M. LOWRY, hem. News 85, 193 (1902); T. S. PRICE, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 291 (1902), Journ. Chem. oc. 83, 543 (1903); M. MUGDAN, Zeitschr. Elektroch. 9, 719, 980 (1903).

Der Übergang der Überschwefelsäure in Carosche Säure ist eine starke Schwefelsäure bewirkte Hydrolyse:

$$HOSO_2 \cdot O \cdot O \cdot SO_2OH + H_2O \rightarrow HO \cdot O \cdot SO_2OH + HO \cdot SO_2OH$$

Er erfolgt um so rascher, je stärker die Schwefelsäure ist, bleibt aber au reiner wässeriger Lösung von Überschwefelsäure nicht ganz aus, ist dort so langsam, daß letztere Säure in schwefelsäurefreier Lösung als sehr best erscheint. In etwa 40prozentiger Schwefelsäure dagegen geht sie bei 0° be in zwei Tagen fast ganz in Carosche Säure über.

Letztere ist in verdünnter, wässeriger Lösung tagelang bei gewöhnli Temperatur fast völlig haltbar; ein Zusatz von Schwefelsäure aber beschle sehr die weitere Hydrolyse dieser Säure zu Wasserstoffsuperoxyd und Schw säure: $HO \cdot O \cdot SO_2OH + H_2O \rightleftarrows HO \cdot SO_2 \cdot OH + HO \cdot OH$. Als zu ei Gleichgewicht führend muß dieser Vorgang angesehen werden, da auch Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd Carosche Säure entsteht.

Vom Wasserstoffsuperoxyd unterscheiden sich seine Sulfosäuren dadu daß sie in reiner Form in wässeriger Lösung weder wie jenes sofort Titansä lösung bräunen noch Permanganat entfärben. Sofern durch Hydrolyse aus ih Wasserstoffsuperoxyd entsteht, müssen auch dessen Reaktionen allmählich in d Lösungen dieser Säuren hervortreten.

Eine weitere Zersetzung endlich erfahren sowohl die Überschwefelsäure w ihre Salze in wässeriger Lösung, nämlich in Schwefelsäure bzw. Sulfate u Sauerstoff:

$$R_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow R_2SO_4 + H_2SO_4 + O \quad .$$

Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft dieser Vorgang noch sehr lang Ammonium- oder Kaliumpersulfat können bei 30°, bei raschem Arbeiten so bei 50°, ohne nennenswerten Sauerstoffverlust in gesättigte, wässerige Lösung übergeführt und aus diesen durch starke Abkühlung umkristallisiert werden. B höherer Temperatur aber wird die Sauerstoffentwicklung recht lebhaft. D überschwefelsauren Verbindungen stellen also wieder einen Zwangszustand d welcher durch den elektrolytischen Sauerstoff hervorgerufen wird, und nur d durch eine Zeit bestehen kann, daß er — mäßige Temperatur vorausgesetzt — mit sehr großer Langsamkeit von selbst in die bei seiner Herstellung verbraucht Stoffe, SO_4'' und O, zurückzerfällt. In fester Gestalt sind die Persulfate d Ammoniums und Kaliums beliebig lange unveränderlich, andere zerfallen au dann allmählich, wie z. B. das Kristallwasser enthaltende Baryumpersulfat, welch im Laufe von Wochen in Sauerstoff, Baryumsulfat, Schwefelsäure und Carosc Säure sich umwandelt.

Da alle Zersetzungen der überschwefelsauren Verbindungen bei höhen Temperatur sehr beschleunigt werden, muß man bei ihrer elektrolytische Darstellung großen Wert auf Innehaltung niederer Temperatur lege Ferner hat sich ergeben, daß, wie es in der Natur des in diesen Verbindungen vo liegenden Zwangszustandes liegt, zu ihrer Gewinnung ein möglichst hohes Anoden potential sehr günstig ist. Die Oxydation der Sulfations erfolgt erheblich schwen als die Sauerstoffentwicklung und ist stets von dieser begleitet. Die Erzeugun überschwefelsaurer Verbindungen geschieht daher am besten an ganz glatte vorher ausgeglühter Platinanode[1]) und bei hoher Stromdichte; auch mit Rücksic auf das Anodenpotential ist die Benutzung niederer, zum mindesten unter 3(liegender Temperaturen[2]) von Wichtigkeit. An rauhem Platin oder am Iridium ist d Persulfatbildung gering, am Palladium und platinierten Platin bleibt sie fast völl aus[3]). Ähnliche Wirkung hat die Gegenwart freien Alkalis an der glatten Platinanod

¹) F. RICHARZ, a. a. O.; K. ELBS und O. SCHÖNHERR, Zeitschr. Elektroch. 2, 250 (189

²) M. G. LEVI, Zeitschr. Elektroch. 9, 427 (1903).

³) A. BÜLTEMANN, Dr. Ing.-Dissertation Dresden, 1905.

Begünstigt wird im allgemeinen die Oxydation des Sulfatanions durch erung der Konzentration der zu elektrolysierenden Sulfatlösung. Dazu kommen noch andere Einflüsse, wie die schon oben erwähnten der Cl' oder F', 57) und endlich der merkwürdige Umstand, daß die Persulfatbildung in den gen der Sulfate gewisser Metalle oder Metallradikale mit oft weit besserer ausbeute erfolgt als unter sonst gleichen Bedingungen in Schwefelsäure[1]. Einfluß z. B. des Ammoniumsulfats kennzeichnen folgende Angaben:

Stromstärke 2,5 Ampere, 50 ccm Anodenlösung					
$D_A = 1$ Amp/qcm			$D_A = 0,5$ Amp/qcm		
g H_2SO_4 in 1 Liter an NH_4 gebunden	frei	Stromausbeute	g H_2SO_4 in 1 Liter	Stromausbeute, wenn die SO_4'' zugegen sind in $(NH_4)_2SO_4$	in H_2SO_4
—	494	45,0 %	80	11,1 %	0,0 %
83	411	62,0 %	160	37,2 %	0,5 %
165	329	69,5 %	240	59,1 %	1,0 %
247	247	75,1 %	320	73,8 %	4,4 %
329	165	73,8 %	400	82,2 %	15,3 %
etwa 400	83	85,0 %			

Ähnlich starken Einfluß wie $NH_4^{\cdot}$ hat auch $K^{\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ und vielleicht $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, ährend die Stromausbeute an Persulfat in den Sulfatlösungen von $Mg^{\cdot\cdot}$ gar nicht, $Na^{\cdot}$ nur wenig höher liegt als in freier Schwefelsäure. Worauf diese Einse beruhen ist zurzeit noch unerforscht.

An der Kathode werden die überschwefelsauren Verbindungen leicht reduziert; n stellt sie daher meist unter Benutzung eines Diaphragmas dar; in annähernd tral gehaltener Sulfatlösung kann man sich erfolgreich auch des Chromatsatz zur Verhütung der Reduktion bedienen[2].

Die freie Überschwefelsäure entsteht in etwas reichlicherer Menge erst mäßig starker Schwefelsäure; eine erhebliche Steigerung der Stromdichte kann e auch in schwächerer Säure hervorrufen. Folgende Angaben[3] belegen dies:

Spez. Gewicht der Schwefelsäure bei gew. Temperatur	g H_2SO_4 in 1 Liter	Zur Bildung von Überschwefelsäure verwendeter Stromanteil $D_A = 0,05$ Amp/qcm	0,5 Amp/qcm	1,0 Amp/qcm
1,15	239	—	—	7,0 %
1,20	328	—	4,4 %	20,9 %
1,25	418	—	29,3 %	43,5 %
1,30	510	1,8 %	47,2 %	51,6 %
1,35	605	3,9 %	60,5 %	71,3 %
1,40	702	23,0 %	67,7 %	75,6 %
1,45	798	32,9 %	73,1 %	78,4 %
1,50	896	52,0 %	74,5 %	71,8 %
1,55	996	59,6 %	66,7 %	65,3 %
1,60	1096	60,1 %	63,8 %	50,8 %
1,65	1202	55,8 %	52,0 %	—
1,70	1312	40,0 %	—	—

[1] K. Elbs und O. Schönherr, Zeitschr. Elektroch. 2, 247 (1895).
[2] E. Müller und O. Friedberger, Zeitschr. Elektroch. 8, 230 (1902).
[3] K. Elbs und O. Schönherr, Zeitschr. Elektroch. 1, 419 (1895).

Mit steigender Konzentration der Schwefelsäure erlangt, wie man si Stromausbeute an Überschwefelsäure einen Höchstwert. Dies beru daraut, daß in konzentrierterer Schwefelsäure die Umwandlung der Übers säure in Carosche Säure mit immer größerer Geschwindigkeit, also zu immer größeren Teil schon während der Elektrolyse stattfindet. Die C Säure aber zerfällt ihrerseits bei Gegenwart starker Schwefelsäure langsa Bildung von H_2O_2, welches als regelmäßiger Begleiter der Bildung vo schwefelsäure auftritt, wenn die Konzentration der Schwefelsäure 60% übe Dieser Körper wird aber an der Anode vom Strom zerstört unter Ent von doppelt so viel Sauerstoff als der Stromstärke entspricht (S. 191). muß die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff in der Lösung wieder ab wenn während der Elektrolyse Carosche Säure reichlicher entsteht. mittelbar an der Anode während des Stromdurchganges die Konzentration der Schwefelsäure wie der Überschwefelsäure bei hoher Stromdichte be groß ist, so ergibt es sich als notwendig, daß bei gesteigerter Stromdi Höchstwert der Ausbeute bei immer niederem H_2SO_4-Gehalt des Ele erreicht wird.

Die zeitliche Umwandlung der Überschwefelsäure in Carosche Säure und nach der Elektrolyse zeigt die folgende Übersicht[2]):

Konzentration der Schwefelsäure	Dauer der Elektrolyse	Von dem aktiven O der Lösung sind vorha nach Stunden	als H_2SO_5	als H_2.
55 %	1/2 Stunde	0	77,34 %	22,66
		12	90,62 %	9,38
40 %	1 Stunde	0	17,37 %	82,63
		12	83,81 %	16,19
20 %	1 Stunde	0	15,94 %	84,06
		12	23,08 %	76,92

Man gelangt also auch durch Elektrolyse von starker Schwefelsä Caroschen Säure, zumal, wenn man die elektrolysierte Säure einige Zeit si überläßt[3]). Doch dürfte hierbei die Carosche Säure stets ein Umwandlung primär entstandener Überschwefelsäure sein.

Da mit der Entstehung der Caroschen Säure Rückbildung von Schwe und Verluste an Stromausbeute zusammenhängen, so folgt, daß je we Überschwefelsäure sich anreichert, je schneller sie also in Carosche Säu geht, um so geringer die Stromausbeute werden muß, und eine gegebene von Schwefelsäure nur unvollkommen in eine solche von reiner Überschwe verwandelt werden kann. Auch für eine möglichst weitgehende Überfüh Überschwefelsäure wird eine mittlere Konzentration derselben besonders sein. So fanden ELBS und SCHÖNHERR[4]), daß bei der Elektrolyse einer 0 anfangs 400 g H_2SO_4 in 1 Liter enthaltenden Anodenlösung die Stroma auf 3% zurückgegangen war, als 510 g $H_2S_2O_8$ und 129 g H_2SO_4 in der Anodenlösung vorhanden waren, während in einer Säure von anfang H_2SO_4 in 1 Liter bei $D_A = 1{,}0$ Amp/qcm ein Gehalt von 206 g H_2S Liter nicht überschritten wird. Im Gegenteil, bei weiter fortgesetzter lyse nimmt der aktive Sauerstoff der Lösung wieder ab, weil durch die wanderungen die Konzentration der Schwefelsäure im Anodenraume dauern Um von Schwefelsäure freie Überschwefelsäure zu erhalten, verreibt m

1) BERTHELOT und RICHARZ a. a. O.
2) A. v. BAEYER, und V. VILLINGER a. a. O.
3) Vgl. D. R. P. 110249 (1898) der BADISCHEN ANILIN- UND SODAFABRIK.
4) A. a. O. 2, 245 und 1, 471.

, wie sie bei der ersteren Elektrolyse erhalten wird, bei 0° mit Baryum-at, wobei alle Schwefelsäure gefällt wird und kein Baryum in Lösung geht. elhaft enthält solche Lösung auch etwas Carosche Säure; um tunlichst Überschwefelsäure zu erhalten, setzt man eine Lösung von Baryumpersulfat r gerade erforderlichen Menge Schwefelsäure um.

Wesentlich leichter und einfacher gestaltet sich, wie schon gesagt, die lytische Darstellung überschwefelsaurer Salze. Die Stromausbeute an steigt stets mit der Konzentration der Sulfate an, hat also für gesättigte gen ihren Höchstwert. Da das Ammoniumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur onders hoch konzentrierter Lösung erhalten wird, und auch dieses Salz ersulfatbildung sehr begünstigt, und andererseits das Ammoniumpersulfat auch kristallisiert, so stellt man mit Vorliebe dieses Salz der Überschwefelsäure . Dazu bedient man sich einer bei etwa 18° gesättigter Lösung von sehr m $(NH_4)_2SO_4$, welche man in einer Tonzelle an einem glatten Platindraht trolysiert, während im Kathodenraum als Elektrolyt Schwefelsäure von etwa g H_2SO_4 in 1 Liter und als Kathode eine die Anodenzelle umgebende, die e auf 15 bis 20° haltende Kühlschlange aus Bleirohr vorhanden sind. Im denraum kristallisiert Ammoniumpersulfat aus und wird von Zeit zu Zeit ent-t, während zugleich die Lösung immer wieder durch Eintragen von Ammonium-at damit gesättigt wird. So wird ein durch etwa 5% Sulfat verunreinigtes Per-at mit einer Stromausbeute von mehr als 70% erhalten. Mit etwa gleicher omausbeute, aber unter sehr erheblicher Spannungsersparnis stellt man das zwischen einem glatten Platinblech als Anode und Platindrahtgittern als thoden mit $D_A = 0{,}5$ Amp/qcm dar, indem man ohne Diaphragma arbeitet d durch Chromatzusatz die Reduktion vermeidet. Hierbei entsteht in dem Be, als der Vorgang $2\,SO_4'' + O + H_2O \rightarrow S_2O_8'' + 2\,OH'$ fortschreitet, freies moniak. Dies wird aber vom Strome alsbald zu Stickstoff oxydiert. Um die rdurch veranlaßten Ausbeuteverluste an Persulfat zu vermeiden, muß man den ktrolyten von Zeit zu Zeit ansäuern, und dabei eine zu große, die einer -normalen Säure überschreitende Säurekonzentration vermeiden, da sie die kung des Chromats beeinträchtigen würde.

Auch das Kaliumpersulfat ist viel schwerer löslich als das Kaliumsulfat, und eidet sich aus starken Lösungen dieses Salzes so vollständig ab, daß die darin bleibende Persulfatmenge bei sehr hoher kathodischer Stromdichte nur ganz bedeutende Stromverluste durch Reduktion veranlaßt. Da Kaliumbisulfat viel hter löslich ist als das neutrale Sulfat und auch die bei diesem erforderliche ige Ansäuerung unnötig macht, stellt man das Kaliumpersulfat zweckmäßig durch ktrolyse einer gesättigten Bisulfatlösung ohne Diaphragma dar und erhält es n bei $D_A = 0{,}5$ Amp/qcm mit einer mittleren Stromausbeute von 35%[2]. Sehr entlich gesteigert werden kann dieser Betrag noch durch Zusatz von Fluß-re[3]) zum Elektrolyten, wobei darauf zu achten ist, daß die Anode ideal glatt eibt und sich nicht mit einer Persulfatkruste umkleidet, welche die Einwirkung er Fluorionen auf das Anodenpotential stört.

Noch stärker ist die Wirkung der Flußsäure auf die Entstehung von Natrium-ersulfat, welches in 1- bis 2-n-saurer gesättigter Natriumsulfatlösung nur mit ner Stromausbeute von 10%, auf Zusatz von Flußsäure aber von 40 bis 50% ei $D_A = 0{,}2$ Amp/qcm und 15 bis 17° erzeugt wird. Das Natriumpersulfat ist er viel leichter löslich als Natriumsulfat, und dieser Umstand steht bisher seiner mittelbaren, elektrolytischen Gewinnung in fester Form im Wege. Auch Rubi-um- und Cäsiumpersulfat sind unmittelbar durch Elektrolyse gewonnen worden[4]).

[1]) K. Elbs, Journ. prakt. Ch. 48, 185 (1893); E. Müller und O. Friedberger a. a. O.
[2]) E. Müller und O. Friedberger a. a. O.
[3]) E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 10, 776 (1902).
[4]) A. R. Foster und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 934. (1899).

Baryumpersulfat erhält man durch doppelte Umsetzung von Ammoniumpe mit Baryumhydrat in Kristallen von der Zusammensetzung BaS_2O_8, $4H_2O$.

Die Persulfate werden in beträchtlichen Mengen technisch dargestel sie kräftige Oxydationsmittel sind und manche eigenartigen Wirkungen h rufen. Charakteristisch hierfür ist unter anderem ihre Fähigkeit, substit Phenole in Dioxybenzole zu verwandeln[1]), z. B. o-Nitrophenol in Nitro chinon, oder Alizarin in Purpurin. Auch in der Photographie finden Per zur Verbesserung zu stark entwickelter Platten Verwendung, und die Eigen der Persulfate, Cerosulfat in Cerisulfat zu verwandeln[2]) oder aus Lösungen Mangan- oder Kobaltsalzen die Superoxyde zu fällen[3]), kann zur Bestim Abscheidung dieser Elemente, z. B. zur Ausfällung des Kobalts aus Nickellösun mit gutem Erfolge dienen.

Ganz ähnlich wie die Überschwefelsäure und ihre Salze einem vom Str erzeugten Zwangszustande entsprechen, ist es auch mit den überkohlensau Salzen. Diese interessanten, der Formel $R_2C_2O_6$ entsprechend zusammengeset Körper sind zuerst von E. J. CONSTAM und A. v. HANSEN[4]) dargestellt wo Bisher konnte nur das Kaliumperkarbonat in fester Gestalt gewonnen wer Für seine elektrolytische Darstellung kommt vor allem seine Eigenschaft Betracht, daß es im Wasser sehr leicht in Sauerstoff und Bikarbonat zerf $K_2C_2O_6 + H_2O \rightarrow 2\,KHCO_3 + O$. Schon beim Übergießen mit Wasser gewöhnlicher Temperatur braust es auf unter Sauerstoffentwicklung.

Es können deshalb bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei 0° bei d Elektrolyse von Karbonatlösungen in diesen nur verhältnismäßig kleine Menge an aktivem Sauerstoff hergestellt werden. Die Stromausbeute, mit welcher Oxydation erfolgt, ist bei 0° und hoher Stromdichte in 2-n-K_2CO_3-Lösung sc über 30%, sie geht aber bald zurück, wenn bei Ausschluß der Redukti durch Chromatzusatz das Perkarbonat die Konzentration erreicht, bei welc es ebenso schnell erzeugt wird, wie es wieder zerfällt. Bei der Perkarbona bildung entsteht wieder freies Alkali, wenn sie in einer Karbonatlösung oh Diaphragma erfolgt. Anwesende Hydroxylionen aber erniedrigen das Anoden potential und vermindern dadurch die Ausbeute, da die Erzielung des im Pe karbonat vorliegenden Zwangszustandes ein möglichst hohes Anodenpotenti erfordert. Die Erfahrung hat ferner gelehrt[5]), daß die Perkarbonatbildung i Bikarbonatlösung schwächer ist als in Karbonatlösungen, vielleicht weil es wesent lich die CO_3'' sind, welche zu Perkarbonat oxydiert werden.

Um diese Verbindung herzustellen, elektrolysiert man daher nur reine Ka bonatlösungen, und benutzt, um die zu oxydierenden CO_3'' in möglichst hoh Konzentration anwenden zu können, das sehr leicht lösliche Kaliumkarbonat. Ele trolysiert man eine gesättigte Lösung dieses Salzes bei etwa $-10°$ an einem spiralig um die den Kathodenraum abschließende Tonzelle gewundenen glatten Platindraht, so gelangt das vom Strom erzeugte Perkarbonat sehr bald in ein zur Sättigung der Lösung ausreichende Konzentration und fällt dann als weiße Kristallmehl aus, ohne daß erhebliche Sauerstoffentwicklung aus der gelöst bleiben den Masse erfolgt. Während der Oxydation, welche unter den genannten Be dingungen mit etwa 75% Stromausbeute durchgeführt werden kann, erhält di Lösung einen Gehalt an Bikarbonat und verarmt an Karbonat. Um dauernd

---

[1]) K. ELBS, Zeitschr. angew. Ch. 1897, 195.

[2]) Vgl. G. v. KNORRE, Zeitschr. angew. Ch. 1897, 717.

[3]) Vgl. A. COEHN und E. SALOMON, D. R. P. 110615 (1899). Über die Benutzung vo Persulfaten zur analytischen Manganabscheidung und ähnlichem s. G. v. KNORRE, Ber. d. d chem. Ges. 33, 1924 (1900); Zeitschr. angew. Ch. 1901, 1149; 1903, 905; P. JANNASCH, Prak Leitf. d. Gewichtsanalyse (1904) S. 178 u. f.; M. DITTRICH und C. HASSEL, Ber. d. d. chem. Ge 35, 3266 (1902); 36, 284 u. 1423 (1903).

[4]) Zeitschr. Elektroch. 3, 137 (1896) und 3, 445 (1897).

[5]) F. SALZER, Zeitschr. Elektroch. 8, 900 (1902).

friedigender Ausbeute größere Mengen Perkarbonat zu erzeugen, läßt man m frische Karbonatlösung von unten in den Anodenraum treten und die lysierte, das Perkarbonat aufgeschwemmt enthaltende Lösung durch einen auf auf eine Nutsche fließen. Das so gewonnene, ganz schwach himmelblau einende Salz ist stets karbonathaltig und zeigt 87 bis 93 % Perkarbonat; und gründlich getrocknet, besitzt es eine beträchtliche Beständigkeit. Es kräftiges Oxydationsmittel, hat aber bisher keine nennenswerte Anwendung den, so daß die zeitweise aufgenommene technische Darstellung jetzt wieder geben ist.

Das Verhalten der Alkalisalze aliphatischer Säuren an der Anode.

α) Die Elektrolyse des Kaliumacetats.

H. Kolbe[1]) hat im Jahre 1849 die wichtige Beobachtung gemacht, daß bei Elektrolyse einer starken Lösung von Kaliumacetat an einer Platinanode in licher Menge Äthan neben Kohlendioxyd entsteht. Man kann diesen Vorg zurzeit am zweckmäßigsten deuten, wenn man annimmt, daß der Strom an er Anode, welche in Acetatlösung taucht, die Anionen der Essigsäure zu entn vermag, und daß diese im entladenen Zustande alsbald in Äthan und hlensäure zerfallen:

) $$2\,CH_3CO_2' + 2\oplus \rightarrow C_2H_6 + 2\,CO_2 \quad .$$

Kolbe zeigte auch, daß dieser Vorgang einerseits nicht auf Acetate beschränkt sondern auch bei der Elektrolyse der Salze homologer Fettsäuren analog läuft, und daß er andererseits stets von Nebenvorgängen begleitet ist, welche Entstehung von Estern bzw. ungesättigten Kohlenwasserstoffen führen. Auch e lassen sich unter der Annahme einer primären Entladung z. B. von Acetn deuten, welche sich dann im Sinne der Gleichungen:

) $$2\,CH_3CO_2' + 2\oplus \rightarrow CH_3CO_2CH_3 + CO_2$$

) $$2\,CH_3CO_2' + 2\oplus \rightarrow CH_3CO_2H + CO_2 + CH_2:$$

a) $$2\,CH_2: \rightarrow CH_2:CH_2$$

wandeln.

Bei der Elektrolyse des Kaliumacetats, auf welche wir, da sie besonders gehend untersucht ist, zunächst die Betrachtungen beschränken wollen, lenken Nebenvorgänge (2) und besonders (3) freilich nur einen verschwindenden Teil s Stromes auf sich und dürfen vernachlässigt werden[2]).

Die Beobachtungen lehren nun ferner, daß Vorgang (1) seinem Umfange nach emals der Strommenge voll entspricht, also nie ein dem gleichzeitig an der athode entwickelten Wasserstoff gleiches Volumen Äthan liefert. Dagegen eträgt das Volumen der an der Anode entwickelten Kohlensäure stets mehr als ach Gleichung (1) zu erwarten ist, also mehr als das Doppelte des Äthans. Schon Kolbe schloß daraus, daß die Äthanbildung von einem anderen, kein Äthan rzeugenden Oxydationsvorgange begleitet ist. Dessen Natur haben erst H. Hofer nd M. Moest[3]) aufgeklärt, indem sie feststellten, daß dieser Oxydationsvorgang zur Bildung von Methylalkohol führt. Da er an Umfang gewinnt, wenn die OH'-Konzentration an der Anode zunimmt, wird er zweckmäßig durch die Gleichung

(4) $$CH_3CO_2' + OH' + 2\oplus \rightarrow CH_3OH + CO_2$$

ausgedrückt.

---

[1]) Lieb. Ann. 69, 279 (1849); H. Kolbe und Kempf, Journ. prakt. Ch. 4, 46 (1871).
[2]) J. Petersen, Zeitschr. phys. Ch. 33, 109 (1900).
[3]) Lieb. Ann. 323, 284 (1902).

Endlich kann natürlich auch, wenn einerseits nach der Entladung zwei Acetylradikale, andererseits Acetyl und Hydroxyl miteinander reagieren, außerdem auch Hydroxyl mit Hydroxyl in Wechselwirkung treten und freien Sauerstoff liefern:

(5) $$2\,OH' + 2\oplus \rightarrow O + H_2O \quad .$$

Dieser Sauerstoff entweicht teils als Gas und begleitet in ganz geringer Menge stets das Äthan, teils auch vermag er bei Vorwiegen von Vorgang (4) kleine Teile des Methylalkohols zu Formaldehyd, bzw. diesen zu Kohlenoxyd zu oxydieren:

(6) $$CH_3OH + O \rightarrow CH_2O + H_2O$$

(7) $$CH_2O + O \rightarrow CO + H_2O \quad .$$

Die Produkte der anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse von Acetaten sind also sehr mannigfaltig. Im wesentlichen wird man drei Vorgänge zu unterscheiden haben: Äthanbildung, Methylalkoholbildung, Sauerstoffabscheidung. Führt man die Elektrolyse ohne Diaphragma mit anfangs neutraler Acetatlösung durch, so nimmt der Elektrolyt einen Gehalt an kohlensauren Salzen an, weil Vorgang (1) an der Anode keine Wasserstoffionen hinterläßt aber $2\,CO_2$ erzeugt, während an der Kathode $2\,KOH$ entstehen. Da stets etwas Kohlensäure mit den Anodengasen entweicht, entsteht im Elektrolyten $KHCO_3$ neben K_2CO_3. Sobald letzteres sich aber etwas stärker anreichert, befördert es die Aufnahme der Kohlensäure durch den Elektrolyten, indem es in Bikarbonat überzugehen neigt. Es reichert sich also wesentlich Bikarbonat im Elektrolyten an, wenn an der Anode Acetat nach Vorgang (1) Äthan liefert. Vorgang (5) hinterläßt $2\,H^{\cdot}$, d. h. 2 Äquivalente freie Essigsäure an der Anode, während $2\,KOH$ an der Kathode entstehen, ändert also nichts an dem Salzgehalt des Elektrolyten, während Vorgang (2) in diesem wiederum Bikarbonat erzeugt, nur langsamer als es bei Vorgang (1) geschieht. Arbeitet man dagegen mit Diaphragma, so läßt Vorgang (1) die Anodenlösung neutral, und nur in dem Maße als OH' vom Kathodenraum eindringt, entsteht Bikarbonat; Vorgang (4) und noch mehr Vorgang (5) dagegen geben freie Essigsäure im Anodenraume, während diese bei Benutzung einer angesäuerten Anodenlösung hier durch Auswandern von $H^{\cdot}$ verschwindet, wenn lediglich Vorgang (1) stattfindet.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß an glatten Platinanoden und in neutraler oder schwach saurer Acetatlösung die Äthanbildung die anderen Vorgänge überwiegt, und daß die Stromausbeute für diesen Vorgang um so besser ist, je höher die Stromdichte und die Acetatkonzentration im Elektrolyten und je niedriger die Temperatur ist. Sie erreicht dabei höchstens 90 % des theoretischen Wertes, vermindert sich aber bei mäßigen Änderungen dieser Faktoren nur langsam, während die Methylalkoholbildung an Umfang gewinnt; namentlich bei stark verminderter Stromdichte überwiegt diese. In sehr starker Verdünnung des Acetats oder bei Temperaturen nahe an 100° tritt sehr schnell die Sauerstoffentwicklung an Stelle der anderen Vorgänge. Die folgende Übersicht[1]) zeigt dies genauer; unter „Differenz" ist darin die weder zur Äthanbildung noch zur Sauerstoffentwicklung verbrauchte, also wesentlich die auf Vorgang (4), daneben auch auf (6) und (7) entfallende Stromarbeit angegeben. Da die letzteren ihr Material, den Methylalkohol, erst durch Vorgang (4) empfangen, kann angenähert diese „Differenz" auch als Maß der Methylalkoholbildung gelten.

Bestimmend für die Äthanbildung ist es ferner, daß an der Anode keine erheblichere OH'-Konzentration herrscht. Daher schließt schon eine geringe Menge freien Alkalis im Elektrolyten, wenn dieser bei etwa 40 % $KC_2H_3O_2$ z. B. 0,6-normal-alkalisch ist, für $D_A = 0{,}18$ Amp/qcm, die Äthanbildung völlig aus, und je kleiner die Stromdichte ist, um so geringere Alkalität ist hierfür erforderlich.

---

[1]) Nach Versuchen von T. S. MURRAY, Journ. Chem. Soc. 61, 10 (1892).

…omstärke 1,5 Ampere auf …m große Anode, 11—12°				20 % $KC_2H_3O_2$, Anode 6 qcm				20 % $KC_2H_3O_2$, 1,5 Amp., Anode 6 qcm			
	Anodische Stromarbeit für				Anodische Stromarbeit für				Anodische Stromarbeit für		
% …H_3O_2	Äthanbildung	Sauerstoffentwicklung	Differenz	Stromstärke in Amp.	Äthanbildung	Sauerstoffentwicklung	Differenz	Temperatur	Äthanbildung	Sauerstoffentwicklung	Differenz
60	79,6	0,6	19,8	5,2	81,0	1,7	17,3	0°	83,0	1,0	16,0
27,67	75,9	2,4	21,7	1,3	74,0	1,9	24,1	17°	80,5	1,1	18,4
11,77	73,5	2,4	24,1	0,60	69,0	1,4	29,6	50°	69,5	1,4	29,1
3,58	60,5	4,4	35,1	0,27	63,0	1,4	35,6	65°	57,5	2,8	39,7
1,84	50,8	7,7	41,5	0,11	51,0	2,2	46,8	80°	40,3	12,2	47,5
0,97	26,4	29,7	43,9	0,045	25,6	2,9	71,5	95°	12,4	77,6	10,0
0,50	0,28	96,4	3,4								

… die Alkalität so hoch, daß die Äthanbildung ausbleibt, so findet Vorgang (4) …ben dem dann schon in reichlichem Maße verlaufenden Vorgang (5) statt[1]), …cher bei starker Alkalität der Lösung (z. B. gleiche Moleküle $KC_2H_3O_2$ und …OH) der ausschließliche wird[2]). Durch geeignete Bemessung des Verhältnisses …r $C_2H_3O_2'$ und OH' im Elektrolyten ist es aber möglich, die Methylalkohol-…dung in den Vordergrund zu stellen, ohne daß sehr erhebliche Strommengen zur …uerstoffentwicklung verloren gingen. Man erreicht dies nach Hofer und Moest …n besten durch Zugabe von Kaliumkarbonat bzw. Kaliumbikarbonat zur Kalium…cetatlösung. Ist z. B. das Verhältnis $KC_2H_3O_2 : KHCO_3$ im Elektrolyten etwa …: 0,5 bis 1 : 1, so werden mehr als 90 % des Stromes bei $D_A = 0{,}25$ Amp/qcm …d bei 25° auf Vorgang (4) hingelenkt, während bei stärkerem Überwiegen des …cetats die Äthanbildung[3]), bei Überwiegen des $KHCO_3$ die Sauerstoffentwicklung …ichlicher wird. Da in starker Acetatlösung nicht genügend Bikarbonat löslich …t, um dieses Verhältnis zu geben, so fügt man hier auch Karbonat der Lösung …zu, z. B. einer 220 g $KC_2H_3O_2$ in 1 Liter enthaltenden Lösung 42 g K_2CO_3 und …5 g $KHCO_3$, um mit einer Stromausbeute von etwa 93 % in größerem Maße …ethylalkohol zu erzielen. Teile desselben gehen dabei freilich durch Bildung von …ormaldehyd und Kohlenoxyd wieder verloren; immerhin kann man, wenn man obiger …ösung etwa 80 % der nach Gleichung (4) zum völligen Umsatz des Kaliumacetats …forderlichen Strommenge zuführt, sehr reinen Methylalkohol in einer 72 % der …trommenge entsprechenden Menge gewinnen.

Da durch die Elektrolyse des Kaliumacetats ohne Diaphragma das Verhältnis $KC_2H_3O_2 : KHCO_3$ in der Lösung dauernd kleiner wird, liefert sie bei länger …dauerndem Stromdurchgange mit der Zeit immer weniger Äthan und immer …ehr Methylalkohol. Diese Verschiebungen sind offenbar vor allem bestimmt durch die Stromkonzentration (S. 317).

Will man dauernd mit reichlicher Ausbeute Äthan gewinnen, so muß man durch öfteres Zutropfenlassen von Essigsäure eine zu große Anreicherung des …ikarbonats verhindern.

1) F. Foerster und A. Piguet, Zeitschr. Elektroch. 10, 729 u. 924 (1904).

2) Bourgoin, Compt. rend. 65, 998 (1867), Ann. Chim. Phys. [4], 14, 174 (1868).

3) Da in wässeriger Lösung von $KHCO_3$ das hydrolytische Gleichgewicht:

$$HCO_3' + OH' \rightleftarrows CO_3'' + H_2O$$

…steht, enthält diese Lösung im Verhältnis um so mehr OH', je verdünnter sie ist. Je kleiner …e Konzentration von $KC_2H_3O_2$ ist, um so größer kann auch das Verhältnis $KC_2H_3O_2 : KHCO_3$ …rden, ohne daß die Äthanbildung vorwiegt.

Außer durch die Zusammensetzung des Elektrolyten ist das Eintreten od
Ausbleiben der einzelnen Anodenvorgänge bei der Acetatelektrolyse durch
Anodenmaterial zu beeinflussen[1]). Nur wenn dieses aus glattem Platin od
Iridium besteht, tritt Äthanbildung in überwiegendem Maße ein, während
Palladium und Eisen die Entwicklung freien Sauerstoffs stark überwiegt und Äth
bildung völlig ausbleibt. Das letztere ist auch an frisch platiniertem Platin
Fall, wogegen hier die nicht zum Äthan führenden Oxydationswirkungen
stärker hervortreten als an Palladium und Eisen. An vorher anodisch polarisiert
platiniertem Platin tritt dagegen die Sauerstoffentwicklung völlig zurück, und
macht sich wiederum geringe Äthanbildung bemerklich; der Hauptteil des Strom
aber führt jetzt zur Oxydation des Acetats zu Methylalkohol. Hieraus ergi
sich, daß die Bildung des Äthans das höhere, diejenige des Methylalkohols d
niedrigere Anodenpotential verlangt. Aber auch dieses liegt noch über dem
Beginn der Sauerstoffentwicklung erforderlichen Potential; denn, wenn dieses dur
die Sauerstoffentwicklung nur sehr wenig ansteigt, wie am Eisen, so herrsch
diese auch bei der Elektrolyse neutraler Kaliumacetatlösung vor; je stärker un
schneller die Sauerstoffentwicklung aber das Anodenpotential emportreibt, um s
eher langt dieses zur Äthanbildung aus. Da schon eine sehr kleine Sauerstoff
entwicklung das Potential glatten Platins oder Iridiums sehr stark erhöht, so sind
diese besonders zur Durchführung von Vorgang (1) befähigt. Im Sinne der obe
gegebenen Formeln wird man diese Einflüsse des Anodenpotentials dahin zum
Ausdruck bringen, daß die $C_2H_3O_2'$ viel schwerer entladbar sind als die OH'.

Daraus folgt, daß je höher das Anodenpotential und je mehr $C_2H_3O_2'$ gegen
über OH' an der Anode vorhanden sind, um so mehr die Äthanbildung in de
Vordergrund treten muß. Steigerung der Stromdichte und Erniedrigung de
Temperatur erhöht das Anodenpotential am Platin und deshalb sind diese Be
dingungen der Äthanbildung günstig, andererseits wird bei steigender Temperatu
die OH'-Konzentration des Wassers größer und dadurch ganz wie durch Ver
minderung des Acetatgehaltes der Lösung zunächst die Bildung des Methyl
alkohols, schließlich die Sauerstoffentwicklung befördert. Ganz das gleiche mu
geschehen, wenn man durch ganz schwaches Alkali im Elektrolyten das Ver
hältnis $C_2H_3O_2' : OH'$ an der Anode zugunsten der OH' verschiebt. Hiernach
können alle vorerwähnten Einzelheiten der Acetatelektrolyse leicht übersehen
werden. Auch die interessante Tatsache, daß ähnlich wie durch Bikarbonat
durch Anwesenheit von allerdings reichlichen Mengen von Natriumperchlorat oder
Natriumsulfat in einer Natriumacetatlösung die Bildung des Methylalkohols zu
ungunsten der Äthanbildung befördert wird[2]), kann vielleicht im folgenden ihre
Deutung finden: Weil die Anionen dieser Salze neben denen des Acetats vom
Strome an die Anode überführt werden, muß die an dieser herrschende Kon-
zentration der $C_2H_3O_2'$ geringer sein, als in Abwesenheit der fremden Anionen;
es wird also das Entladungsverhältnis $OH' : C_2H_3O_2'$ erhöht, wie es für das Vor-
wiegen der Methylalkoholbildung notwendig ist. Dann hätten hier Perchlorat oder
Sulfat eine ähnliche Wirkung wie die Leitsalze beim Luckowschen Verfahren der
Gewinnung von Bleiweiß usf. (S. 295).

Die für diese Theorie gemachte Annahme, daß es lediglich die Anionen
des Acetats sind, welche zur Entstehung von Äthan bzw. Methylalkohol führen,
wird durch die Tatsache gestützt, daß Essigsäure in schwefelsaurer Lösung vom
Elektrolytsauerstoff fast gar nicht beeinflußt wird[3]). Da Essigsäure nur schwach,
Schwefelsäure aber stark dissoziiert ist, enthält solche Lösung nur äußerst kleine
Mengen von den für die Oxydationsvorgänge geeigneten $C_2H_3O_2'$.

---

[1]) F. Foerster und A. Piguet a. a. O.
[2]) H. Hofer und M. Moest a. a. O.
[3]) T. S. Murray, a. a. O.

β) *Elektrolyse der Alkalisalze der Homologen der Essigsäure.*

Das niedere Homologon der Essigsäure, die Ameisensäure, wird in alkalischer, neutraler und saurer Lösung vom Strome ausschließlich zu Kohlensäure oxydiert, deren Menge, wenn keine Sauerstoffentwicklung stattfindet, dem Volumen gleich ist dem kathodischen Wasserstoff[1]. Zu diesem Ergebnis gelangt man, wenn man für die Lösungen der ameisensauren Salze den Vorgang im Sinne der Gleichungen:

$$2\,HCO_2' + 2\oplus \rightarrow 2\,H + 2\,CO_2 \qquad \text{analog Gl. (1)}$$
$$2\,H + O \rightarrow H_2O$$

$$2\,HCO_2' + 2\oplus \rightarrow HCO_2H + CO_2 \qquad \text{analog Gl. (2)}$$

$$HCO_2' + OH' + 2\oplus \rightarrow H_2O + CO_2 \qquad \text{analog Gl. (4)}$$

und für die Lösung in Schwefelsäure nach

$$HCO_2H + O \rightarrow H_2O + CO_2$$

verlaufend annimmt. Über den Mechanismus des Vorganges kann man hiernach keine sichere Auskunft geben.

Von dem Verhalten der Essigsäure an der Anode unterscheidet sich also die Ameisensäure dadurch, daß sie, die als Reduktionsmittel ja bekannt ist, auch im undissoziierten Zustande oxydiert wird, freilich schwerer als in Gestalt ihrer Ionen, und daß diese auch in stark alkalischer Lösung leicht oxydiert werden. Doch auch hier erfolgt die Oxydation am glatten Platin, also bei höherem Anodenpotential leichter als z. B. am Eisen[2].

Der Verlauf der Elektrolyse der Alkalisalze höherer Homologen der Essigsäure ist bisher fast ausschließlich unter solchen Bedingungen untersucht worden, die dort der Äthanbildung günstig sind. Doch hat sich auch hier gezeigt, daß man im Zusatz von Natriumperchlorat ein Mittel hat, die Bildung der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohole aus den Kaliumsalzen der Fettsäuren durch Elektrolyse zu erreichen. So entsteht aus Natriumpropionat Äthylalkohol, aus dem Butyrat Propylalkohol, freilich in keinem Falle in so guter Ausbeute wie Methylalkohol aus dem Acetat[3].

Im übrigen aber sind lediglich diejenigen anodischen Vorgänge näher studiert worden, welche als auf dem Zusammenwirken zweier entladener Anionen der Fettsäuresalze beruhend aufzufassen sind, welche also durch die allgemeinen Gleichungen:

$$2\,C_nH_{2n+1}CO_2' + 2\oplus \rightarrow C_{2n}H_{4n+2} + 2\,CO_2$$

$$2\,C_nH_{2n+1}CO_2' + 2\oplus \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot CO_2 \cdot C_nH_{2n+1} + CO_2$$

$$2\,C_nH_{2n+1}CO_2' + 2\oplus \rightarrow C_nH_{2n} + C_nH_{2n+1}CO_2H + CO_2$$

dargestellt werden. Es hängt nun in sehr mannigfacher Weise von der Konstitution der Gruppe C_nH_{2n+1} ab, welcher von diesen Vorgängen bei den höheren Homologen der Essigsäure überwiegt. Die Erscheinungen liegen hier sehr verwickelt[4], und ihre Gesetze sind noch nicht erkannt.

---

[1] H. Jahn, Wied. Ann. 37, 408 (1889); J. Petersen, a. a. O. S. 106; F. Salzer, Zeitschr. Elektroch. 8, 893 (1902).
[2] A. Bültemann, Dr. Ing.-Dissertation, Dresden 1905.
[3] H. Hofer und M. Moest, a. a. O.
[4] J. Petersen, Zeitschr. phys. Ch. 33, 99, 295, 698 (1900).

Schon bei der Elektrolyse des propionsauren Kaliums tritt Vorgang welcher hier Butan liefert, auch in sehr konzentrierter Lösung stark zurück Vorgang (3b), also Äthylenbildung, in den Vordergrund und erreicht Stromausb von 60 bis 70 %. Bei der Elektrolyse von Kaliumbutyrat überwiegt in entweichenden Gasen wiederum das Propylen, während auch reichliche M von Hexan entstehen, und größtenteils, zusammen mit den entstandenen E als Ölschicht auf der elektrolysierten Lösung verbleiben. Kaliumisobut hingegen liefert wieder wesentlich nur Propylen. Bei beiden Butyraten tritt Isopropylalkohol auf[1]), welcher daher nicht analog Vorgang (4) entstanden kann, sondern wahrscheinlich durch Addition von Wasser an Propylen sel sich bildet:

(12) $$CH_3CH : CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3 \quad .$$

Noch verwickelter verläuft die Elektrolyse der valeriansauren Salze, welchen wieder Vorgang (1b) überwiegt und aus dem Kalium-n-valeriat n-O $CH_3(CH_2)_6CH_3$, aus dem Isovaleriat Diisobutyl $(CH_3)_2CHCH_2 \cdot CH_2CH(C$ erzeugt, während daneben dort Butylen $CH_3CH_2 \cdot CH : CH_2$, hier Isobut $(CH_3)_2CH : CH_2$ und zugleich β-Butylen $CH_3CH : CHCH_3$ nebst Estern, Alkoh und Aldehyden entstehen.

Das Kaliumsalz der mit der Valeriansäure isomeren Trimethylessigsä gibt dagegen zwei isomere Paraffine und zwei Butylene, und zwar wesentlich I butylen, aber keinen Ester. Bei der normalen Kapronsäure dagegen ist Entstehung des Dekans $CH_3(CH_2)_8CH_3$ der weitaus überwiegende Vorgang.

In wie hohem Grade der Verlauf der Elektrolyse aliphatischer Säuren v konstitutiven Eigenheiten der Säuren beherrscht wird, lehrt endlich die Tatsac daß trichloressigsaure Salze den Vorgang (1b), welcher hier zum Hexachlorkohl stoff C_2Cl_6 führen müßte, gar nicht geben, sondern wesentlich nach (2b) Trichl essigsäuretrichlormethylester $CCl_3CO_2CCl_3$ liefern[2]).

Im Gegensatz zu den Alkalisalzen der aliphatischen Monokarbonsäure geb diejenigen der Benzoesäure bei der Elektrolyse an der Anode wesentlich Sau stoff neben kleinen Mengen CO_2, CO, C_2H_2 und verschiedener anderer Produ weitgehender Oxydation[3]).

γ) *Elektrolyse der Salze von Dikarbonsäuren.*

Von den Dikarbonsäuren nimmt die Oxalsäure[4]) eine besondere Stell ein, insofern sie keinen Kohlenwasserstoffrest enthält. Ihre Salze werden an Anode ausschließlich zu Kohlensäure oxydiert, von welcher dabei das dopp Volumen von dem zugleich entwickelten Wasserstoff auftritt, wenn alle Sauerst entwicklung unterbleibt. Man kann den Vorgang auf eine Entladung der Anio der Oxalsäure zurückführen.

(13) $$C_2O_4'' + 2\oplus \rightarrow 2\,CO_2 \quad .$$

Er tritt in alkalischer Lösung nur am Platin und Iridium, nicht aber Eisen und Nickel auf und wird am Platin durch gesteigerte Stromdichte fast nicht beeinflußt. Beides würde besagen, daß die C_2O_4'' wiederum schwerer e ladbar sind als die OH', daß sie aber leichter entladbar sind als die C_2H_3 da deren Entladung in stark alkalischer Lösung ja ganz zurücktritt.

---

[1]) J. Hamonet, Compt. rend. 123, 253 (1896).

[2]) K. Elbs und K. Kratz, Journ. prakt. Ch. 55, 502 (1897).

[3]) W. Loeb, Zeitschr. Elektroch. 2, 663 und 3, 3 (1896).

[4]) F. Oettel, Zeitschr. Elektroch. 1, 90 (1894); T. Åkerberg, Zeitschr. anorg. Ch. 31. (1902); F. Salzer, a. a. O.

Ganz anders als die Elektrolyse der Oxalate verläuft diejenige einer schwefel-
n Lösung der Oxalsäure, denn sie wird gerade durch niedriges Anoden-
tial begünstigt; die hier eintretende Oxydation der Oxalsäure selbst

$$H_2C_2O_4 + O \rightarrow H_2O + 2\,CO_2$$

gt leichter als der Beginn der Sauerstoffentwicklung und kann daher bei
erem Anodenpotential mit theoretischer Stromdichte durchgeführt werden
S. 449).

Das Kaliumsalz der Malonsäure dagegen wird vom Elektrolytsauerstoff fast nicht verändert[1], und von ähnlicher Beständigkeit erweisen sich Methyl- und ylmalonsäure. Die Elektrolyse des Kaliumsalzes der Bernsteinsäure[2] gibt en erheblicher Sauerstoffentwicklung zur Bildung von Äthylen Veranlassung, ches um so reichlicher entsteht, je höher Stromdichte und Salzkonzentration . Der Vorgang dürfte wieder auf einer Entladung des Anions der Bernstein-re beruhen:

$$\text{)}\qquad \begin{matrix} CH_2\cdot CO_2' \\ | \\ CH_2\cdot CO_2' \end{matrix} + 2\oplus \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2\,CO_2\ .$$

In ganz analoger Weise geben die Kaliumsalze von Fumarsäure und leïnsäure Acetylen, allerdings nur in mäßiger Ausbeute[3]):

$$6)\qquad \begin{matrix} CH\cdot CO_2' \\ \| \\ CH\cdot CO_2' \end{matrix} + 2\oplus \rightarrow \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + 2\,CO_2\ .$$

Ein Zusammentreten mehrerer Reste der Anionen von Dikarbonsäuren im nne der Kolbeschen Äthansynthese ist bisher noch nicht beobachtet. Wird aber e eine der Karboxylgruppen der Malonsäure oder eines ihrer Homologen ver-tert, so gelingt es bei der Elektrolyse der Kaliumsalze dieser Estersäuren, so wieder von Monokarbonsäuren, die Reste ihrer Anionen im Sinne von organg (1b) miteinander zu verknüpfen. Derselbe verläuft jetzt im Sinne der leichung:

$$7)\qquad 2\,C_2H_5CO_2(CH_2)_nCO_2' + 2\oplus \rightarrow \begin{matrix} C_2H_5CO_2(CH_2)_n \\ | \\ C_2H_5CO_2(CH_2)_n \end{matrix} + 2\,CO_2\ .$$

ieser Vorgang führt also zu den Diestern von höheren Homologen der Malon-iure. Die Ausführung dieser Synthese gelingt leicht, wenn man die genannten, urch große Löslichkeit ausgezeichneten Kaliumsalze in Lösungen, welche etwa bis 1,5 Teile Salz auf 1 Teil Wasser enthalten, mit hoher Stromdichte nd bei niedriggehaltener Temperatur elektrolysiert, also ganz ähnlich wie es ei der elektrolytischen Äthandarstellung zweckmäßig geschieht. Um die ver-eifende Wirkung des an der Kathode entstehenden Alkalis auf die Ester zu ermeiden, tut man gut, die zu elektrolysierende Lösung durch ein Diaphragma om Kathodenraum zu trennen, und in letzterem unter Einleiten von Kohlensäure ine Kaliumkarbonatlösung aufrecht zu erhalten[4]. Auf diese Weise wurden mit efriedigender, zum Teil sehr guter Material- und Stromausbeute folgende Syn-iesen durchgeführt:

---

[1]) J. Petersen, a. a. O. S. 698.
[2]) H. Kolbe, Lieb. Ann. 113, 244 (1860), A. Kekulé, ebenda, 131, 79 (1864); J. Petersen, a. O. S. 701.
[3]) A. Kekulé a. a. O.
[4]) A. Crum Brown und J. Walker, Lieb. Ann. 261, 107 (1891) und 274, 41 (1893).
[5]) W. v. Miller und H. Hofer, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2429 (1895).

Aus den Äthylesterkaliumsalzen der Säuren:	wurden erhalten die Diäthylester Säuren:
Malonsäure $HO_2C(CH_2)CO_2H$	Bernsteinsäure $HO_2C(CH_2)_2CO_2H$
Bernsteinsäure $HO_2C(CH_2)_2CO_2H$	Adipinsäure $HO_2C(CH_2)_4CO_2H$
Adipinsäure $HO_2C(CH_2)_4CO_2H$	Sebacinsäure $HO_2C(CH_2)_8CO_2H$
Sebacinsäure $HO_2C(CH_2)_8CO_2H$	n-Hexadekandikarbonsäure $HO_2C(CH_2)_{16}CO_2H$
Glutarsäure $HO_2C(CH_2)_3CO_2H$	Korksäure $HO_2C(CH_2)_6CO_2H$
Korksäure $HO_2C(CH_2)_6CO_2H$	n-Dodekandikarbonsäure $HO_2C(CH_2)_{12}CO_2H$
Pimelinsäure $HO_2C(CH_2)_5CO_2H$	n-Dekandikarbonsäure [1] $HO_2C(CH_2)_{10}CO_2H$.

Auch aus den mono- und dimethylierten und -äthylierten Malonsäuren sich so die symmetrischen Di- und Tetramethyl- und -äthylbernsteinsäure stellen; von den Dialkylbernsteinsäuren erhält man dabei die stereoisomere und Antiformen nebeneinander. Fehlen CH_2-Gruppen oder alkylierte CH_2-G in den Dikarbonsäuren, so unterliegen ihre Estersalze bei der Elektrolyse der Kolbeschen Reaktion, sondern erleiden, wie z. B. die Fumar- oder M säure oder die Oxalsäure weitgehenden Zerfall: das äthyloxalsaure Kalium gibt Äthylen und Kohlendioxyd.

Neben den dem Vorgange (1b) entsprechenden Synthesen nach (7) v bei der Elektrolyse der Estersalze der Malonsäure und ihrer Homologen stets ein dem Vorgang (3b) entsprechender, welcher also zur Bildung von ungesättigter Monokarbonsäuren führt:

$$(18)\quad \begin{aligned} &2\,C_2H_5O_2C\cdot(CH_2)_nCO_2' + 2\oplus \\ &\rightarrow C_2H_5O_2C\cdot(CH_2)_{n-2}CH:CH_2 + C_2H_5O_2C\cdot(CH_2)_nCO_2H + CO_2 \end{aligned}$$

Meist spielt er eine ganz untergeordnete Rolle; in größerem Umfange t nur bei der Elektrolyse der Estersalze der Dimethyl- und Diäthylmalo hervor und führt hier zur Entstehung der Ester der Methyl- und Äthylakry welche die Tetramethyl- und Tetraäthylbernsteinsäure begleiten; z. B.:

$$(19)\quad \begin{aligned} &2\,C_2H_5O_2C\cdot C(CH_3)_2CO_2' + 2\oplus \\ &\rightarrow C_2H_5O_2C\cdot C(CH_3):CH_2 + C_2H_5O_2C\cdot C(CH_3)_2CO_2H + CO_2 \ . \end{aligned}$$

δ) *Elektrolyse der Alkalisalze von Oxy- und von Ketosäuren.*

Die Salze der aliphatischen α-Oxysäuren werden bei der Elektrolyse Anode nur oxydiert und zwar in der Weise [2], daß ihre Anionen $H(R)COH$ bei der Entladung unter Abspaltung von Kohlensäure zerfallen, und zuglei Rest $-H(R)COH$ nach

$$(20)\qquad 2-H(R)COH + O \rightarrow 2\,RCOH + H_2O$$

zunächst zu einem Aldehyd oxydiert wird, (z. B. Glykolsäure zu Formal

[1]) G. Komppa, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 900 (1901).
[2]) W. v. Miller und H. Hofer, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 461 (1894).

säure zu Acetaldehyd, Mandelsäure zu Benzaldehyd); der Aldehyd wird unter Entwicklung von Kohlenoxyd weiter verbrannt. Es hat sich gezeigt, je verdünnter der Elektrolyt ist, um so mehr Kohlenoxyd im Verhältnis Kohlensäure entsteht, und um so weniger Aldehyd in der Lösung bleibt, zugleich steigt auch der Betrag der Sauerstoffentwicklung an, d. h. auch das Potential stets benutzten Platinanode: Die Verbrennung des Aldehyds erfolgt also werer als seine Entstehung. Nur in Fällen, wie z. B. bei der Weinsäure, wo Aldehydsäure als Zwischenprodukt auftreten müßte, erhält man wegen der ßen Unbeständigkeit solcher Säuren neben Kohlensäure unter allen Umständen chlich Kohlenoxyd.

Die β-Oxysäuren enthalten wieder eine CH_2-Gruppe an der Karboxylppe und geben demgemäß wieder die Kolbesche Reaktion: so entsteht durch ktrolyse des β-amyloxypropionsauren Kaliums mit 50% Ausbeute der Diamyler des 1,4-Butandiols:

$$1)\quad 2\,C_5H_{11}OCH_2\cdot CH_2CO_2' + 2\oplus \rightarrow C_5H_{11}O(CH_2)_4OC_5H_{11} + 2\,CO_2 \text{ [1]} \quad .$$

Im Gegensatz zu den Oxysäuren geben α- und γ-Ketokarbonsäuren die olbesche Reaktion, und liefern dabei Diketone[2], wenn ihre Kalisalze in chstkonzentrierter Lösung in der für die Elektrolyse der Estersalze beschriebenen eise anodisch oxydiert werden. So liefert brenztraubensaures Kali, freilich nur geringer Ausbeute, Diacetyl:

$$2)\quad 2\,CH_3CO\cdot CO_2' + 2\oplus \rightarrow CH_3CO\cdot COCH_3 + 2\,CO_2 \quad ,$$

ährend hauptsächlich die Oxydation:

$$3)\quad CH_3CO\cdot CO_2' + OH' + 2\oplus \rightarrow CH_3COOH + CO_2$$

attfindet. Sehr viel günstiger verläuft die Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium, elches hierbei in einer Ausbeute von 50% 2,7-Oktandion gibt:

$$4)\quad CH_3CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2' \rightarrow \begin{matrix} CH_3CO\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \cdot \\ CH_3CO\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} + 2\,CO_2 \quad ,$$

während daneben auch Oxydation des Restes $CH_3CO\cdot CH_2\cdot CH_2$ — zu Essigsäure und Kohlenoxyd stattfindet.

ε) Elektrolyse von Gemischen der Alkalisalze verschiedener Säuren.

Die für die Entstehung des Methylalkohols bei der Elektrolyse des Kaliumacetats gegebene Gleichung: $CH_3CO_2' + OH' + 2\oplus \rightarrow CH_3OH + CO_2$ zeigt die Möglichkeit, daß auch verschiedene Anionen bei der Entladung analog der Kolbeschen Reaktion zusammentreten können. In ähnlicher Weise können auch andere anorganische Anionen mit den beim Zerfall der Karbonsäure auftretenden Alkylgruppen reagieren, z. B. entsteht bei der Elektrolyse eines Gemisches von Kaliumjodid und -propionat neben viel freiem Jod eine sehr kleine Menge Äthyljodid und bei Gegenwart von Kaliumnitrit statt des Jodids entsteht spurenweise Nitroäthan[3]. Daß diese Synthesen nur in so geringer Ausbeute verlaufen, kann nicht Wunder nehmen, da J' außerordentlich viel leichter entladbar ist als $C_2H_5CO_2'$, und NO_2' sehr leicht zu NO_3' oxydiert wird, die Konzentrationen dieser Anionen an der Anode also auf sehr kleine Beträge vermindert sein müssen, wenn

[1] J. Hamonet, Compt. rend. 132, 259 (1901).
[2] H. Hofer, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 650 (1900).
[3] W. v. Miller und H. Hofer, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2436 (1895).

das zur Entladung der $C_2H_5CO_2'$ erforderliche Potential erreicht ist. ! günstiger muß die Synthese von Alkylchloriden an der Anode vor sic und in der Tat entsteht z. B. bei der Elektrolyse von kapronsaurem Ka Chlorkalium in guter Ausbeute Chlorpentan [1]):

$$25)\qquad C_5H_{11}CO_2' + Cl' + 2\oplus \rightarrow C_5H_{11}Cl + CO_2 \quad .$$

In ähnlicher Weise erzielte schon WURTZ [2]), durch gleichzeitige El der Kaliumsalze zweier aliphatischen Karbonsäuren durch Verknüpfung versc Kohlenwasserstoffreste die Synthese von Kohlenwasserstoffen. Leicht geli die Synthese von Monokarbonsäuren, wenn man eine Lösung an die Anoc welche gleichzeitig Kaliumsalze einer aliphatischen Säure und eines I säureesters enthält [3]). So entsteht aus äthylesterbernsteinsaurem und ess Kalium Buttersäureäthylester oder bei Ersatz des Acetats durch isobut Kalium Isobutylessigsäureäthylester:

$$(26)\qquad \begin{array}{l} CH_3 \cdot CO_2' + C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2' + 2\oplus \\ \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 + 2\,CO_2 \quad . \end{array}$$

$$(27)\qquad \begin{array}{l} (CH_3)_2CH \cdot CO_2' + C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2' + 2\oplus \\ \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 + 2\,CO_2 \quad . \end{array}$$

Elektrolysiert man ferner ein Kaliumsalz einer Ketosäure zugleich mit acetat, so kann man die Synthese von Ketonen durchführen, z. B. aus ess und lävulinsaurem Kalium Methylpropylketon [4]):

$$(28)\quad CH_3 \cdot CO_2' + CH_3COCH_2CH_2 \cdot CO_2' + 2\oplus \rightarrow CH_3COCH_2CH_2 \cdot CH_3 -$$

Neben diesen zwischen den Anionen R^ICO_2' und $R^{II}CO_2'$ vor sich { Vorgängen:

$$(29)\qquad R^ICO_2' + R^{II}CO_2' + 2\oplus \rightarrow R^I \cdot R^{II} + 2\,CO_2$$

sind stets auch die Vorgänge:

$$(30)\qquad 2\,R^ICO_2' + 2\oplus \rightarrow R^I \cdot R^I + 2\,CO_2$$

und

$$(31)\qquad 2\,R^{II}CO_2' + 2\oplus \rightarrow R^{II} \cdot R^{II} + 2\,CO_2$$

möglich und finden auch tatsächlich statt.

Der Umfang der einzelnen Vorgänge ist in jedem Falle außer di Entladungspotentiale der betreffenden Anionen durch ihre relativen R geschwindigkeiten bedingt, welche, wie stets, stark von der Konstitu reagierenden Stoffe abhängen. Die Synthese von Körpern $R_I \cdot R^{II}$ wi bei annähernder Gleichheit der zur Entladung von R^ICO_2' und $R^{II}CO_2'$ lichen Potentiale durch Elektrolyse also nur dann mit befriedigender gelingen, wenn die Geschwindigkeit, mit der aus den entladenen Anio Reste R_I und R^{II} zusammentreten, etwa gleich oder größer ist als welcher diese mit je ihresgleichen sich vereinigen; dieser Bedingung durch die Natur der Stoffe nicht immer entsprochen zu sein, und dan die Synthese von $R^I \cdot R^{II}$ bei der Elektrolyse nicht oder wenigstens nicl heblichem Maße.

---

[1]) H. HOFER und M. MOEST, Lieb. Ann. 323, 286 (1902).
[2]) Jahresbericht f. Ch. 1855, 575.
[3]) W. v. MILLER und H. HOFER, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2427 (1895) und Z Elektroch. 4, 55 (1897).
[4]) H. HOFER, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 656 (1900).

...trolyse der Natriumverbindungen von Körpern der Art des Malonsäureesters.

...Verbindungen, welche an einer CH_2-Gruppe zwei Karboxyl- oder zwei Acyl...en oder je eine von diesen enthalten, geben in alkoholischer Lösung mit ...m salzartige Körper, welche durch Eintritt von 1 Na für 1 H der CH_2-Gruppe ...nden gedacht werden können. Diese in wässeriger Lösung meist weit...der Hydrolyse anheimfallenden Salze sind in wässerig-alkoholischer Lösung ...r des Stromes. Bei der Elektrolyse treten an der Anode zwei der mit dem ...m verbundenen Reste, also die Anionen dieser Salze, zu höhermolekularen ...ern zusammen. So gibt z. B. die Elektrolyse des Natriummalonsäureesters ...$(CO_2C_2H_5)_2$ nach:

$$2\,CH(CO_2C_2H_5)' + 2\oplus \rightarrow \begin{array}{l} CH(CO_2C_2H_5)_2 \\ | \\ CH(CO_2C_2H_5)_2 \end{array}$$

...ntetrakarbonsäureester, oder die des Natriumacetylacetons $CH_3COCHNaCOCH_3$ ...h

$$2\,(CH_3CO)_2\,CH' + 2\oplus \rightarrow \begin{array}{l} CH(COCH_3)_2 \\ | \\ CH(COCH_3)_2 \end{array}$$

...racetyläthan [1]).

Dieser als synthetische Reaktion der Kolbeschen Reaktion äußerlich ähn...e Vorgang hat offenbar mit letzterer sehr wenig zu tun, sondern gehört ...g genommen zu den die Polymerisierung von Anionen herbeiführenden ...denvorgängen. Unter diesen ist er mit der Entstehung von Tetrathionat ...fern nahe verwandt, als auch die vorgenannten Synthesen mit Hilfe von Jod ...führbar sind und zwar mit viel besserer Ausbeute, als es nach den bisherigen ...hrungen durch Elektrolyse gelingt. Vielleicht aber wird die letztere hier viel ...ere Ausbeuten liefern, wenn man sie unter Berücksichtigung der wahren ...tur der Vorgänge nicht, wie bisher geschehen, mit hoher, sondern mit niedriger ...omdichte durchführt, gegebenenfalls mit Hilfe von etwas Jodkalium als Kata...ator.

d) Elektrolytische Oxydation von Anionen zu sauerstoffreicheren Anionen.

Von den einfachen Anionen gehen bei der Elektrolyse die der Halogene ... die sauerstoffhaltigen Anionen der Hypohalogenite und Halogenate über; aber ... wurde im vorigen Kapitel (S. 358) dargelegt, daß es sich bei diesen wichtigen ...orgängen im wesentlichen nicht um eine Mitwirkung des anodisch abgeschiedenen ...uerstoffs handelt. In vieler Hinsicht analog den Anionen der Halogene ist ...jenige des Schwefels [2]); das Potential einer Platinelektrode gegen eine bei ...0° mit Schwefel gesättigte 1-n-Schwefelnatriumlösung beträgt $\varepsilon_h = +0{,}323$ Volt. ...ird eine konzentrierte Lösung von Schwefelnatrium Na_2S elektrolysiert, so findet ...n der Anode nichts als Abscheidung von S durch Entladung von S'' statt: ...$'' + 2\oplus \rightarrow S$. Der freigewordene Schwefel aber löst sich, zumal in der Wärme ...sch unter Bildung von Polysulfiden im Schwefelnatrium auf:

$$S'' + x\,S \rightleftarrows S''_{1+x} \quad ,$$

...obei $1 + x$ den Betrag 5 noch etwas übersteigen kann. Die Erscheinung ist ganz

[1]) S. G. Mulliken, Amer. Chem. Journ. 15, 523 (1893).

[2]) Über das elektromotorische Verhalten des Schwefels s. F. W. Küster, Zeitschr. ...lektroch. 8, 496 (1902). Zeitschr. anorg. Ch. 43, 53 u. 44, 431 (1905).

analog derjenigen, daß anodisch abgeschiedenes Brom oder Jod in Gest Polyhalogeniden in Lösung gehen. Ganz wie deren Anionen nun an der I wieder zu den einfachen Halogenionen reduziert werden, ist es auch beim Sch $S'_{1+x} + 2x\ominus \rightarrow (1+x)S''$; in einer ohne Diaphragma bei etwa 70° (lysierten starken Schwefelnatriumlösung tritt, wenn die Stromdichte ; Kathode nicht eine sehr hohe ist, ganz ähnlich wie z. B. bei der Elektroly Jodwasserstofflösung, sehr bald ein nahezu stationärer Zustand ein, bei v die an der Anode geschehenden Veränderungen an der Kathode in jedem blick wieder rückgängig gemacht werden. Arbeitet man mit Diaphragma, stehen an der Anode Polysulfide bis das der Verbindung Na_2S_5 entspr Atomverhältnis im Elektrolyten an der Anode erreicht ist. Dann erfolgt Anode Schwefelabscheidung, welche durch starke Widerstandssteigerung die stärke erheblich vermindert. Jetzt finden solche Teile des Elektrolyten, noch nicht mit Schwefel gesättigt sind, Zeit, an die Anode zu gelangen hier den Schwefel auf, der Stromdurchtritt und die Schwefelabscheidu wieder stärker, und dies Spiel wiederholt sich periodisch[2]).

In verdünnter Natriumsulfidlösung, also bei höherem Anodenpotential bei geeigneter Stromdichte Sauerstoffentladung und zugleich Oxydation zu sauerstoffhaltigen Anionen, und diese Vorgänge erreichen erst mit zeugung von Sulfaten ihr Ende. Welche der zu vermutenden Zwischen| hierbei auftreten, ist noch nicht sichergestellt[3]).

Den Halogenionen ebenfalls in vieler Hinsicht analog sind die Cya Das den freien Halogenen entsprechende Cyangas gibt beim Einleiten lauge Cyanid und Cyanat: $C_2N_2 + 2\,KOH \rightarrow KCN + KCNO + H_2O$. erscheint das Cyanat als Analogon der Hypohalogenite, denen es sich at durchaus unähnlich verhält, indem es keine bleichenden, überhaupt kau oxydierende Eigenschaften besitzt, und andererseits schon durch Schmel Cyankalium mit leicht reduzierbaren Metalloxyden durch dessen Oxyda halten werden kann. Auch durch Elektrolyse kann Cyankalium vollständig saures Kalium verwandelt werden, wenn man eine gut bewegte, 4- bis 6- Lösung jenes Salzes mit $D_A = 0{,}01$ bis $0{,}04$ Amp/qcm elektrolysiert[4] wird, da die Cyansäure in wässeriger Lösung sehr leicht in Kohlensä Ammoniak zerfällt, zweckmäßig mit alkalischem Elektrolyten arbeiten. Ob der Anodenvorgang in einer Entladung von CN' zu Cyangas besteht, welcl sekundär mit dem kathodischen Alkali Cyanat gibt, oder ob, was wahrsch ist, an der Anode eine primäre Oxydation von CN' zu CNO' erfolgt, nicht festgestellt.

Mannigfache Anwendung erfährt die elektrolytische Oxydation sa ärmerer zu sauerstoffreicheren Anionen. Mehrere hierher gehörende V lernten wir schon kennen, so die Oxydation der NO_2' zu NO_3' als einen elektrolytischen Nitritbereitung möglichst, z. B. durch Benutzung von Eise (S. 325, 451), zu vermeidenden Nebenvorgang, diejenige der SO_3'' zu steten Begleiter der Dithionatbildung (S. 470), oder die Oxydation der . BrO_3' (S. 356) bei der Elektrolyse alkalischer Bromidlösungen.

Als präparatives Verfahren von Wichtigkeit ist die elektrolytische O selenigsaurer zu selensauren Salzen, welche auf rein chemischem We durch Schmelzen der durch Oxydation des Selens bereiteten Selenite mit dargestellt werden; durch Elektrolyse aber gehen die Selenite ganz glatt in w Lösung, und ohne daß ein der Dithionatbildung analoger Vorgang stattfi

---

[1]) A. BROCHET, Zeitschr. Elektroch. 9, 509 (1903).

[2]) K. KOELICHEN, Zeitschr. Elektroch. 7, 609 (1901).

[3]) F. DURKEE, Amer. Chem. Journ. 18, 525 (1896) und SCHEURER-KESTNER, I Chim. [3], 17, 99 (1897).

[4]) E. PATERNO und E. PANNAIN, Chem. Centralbl. 1904, 2. 982.

über, wenn man eine beliebige Lösung eines Alkaliselenits zwischen ektroden, z. B. bei $D_A = 0{,}018$ Amp/qcm und bei hoher kathodischer Strom- so lange elektrolysiert, bis alles Selenit verschwunden ist. Das Selenat, auch das Selenit, wird hierbei anfangs zu elementarem Selen reduziert, aber die Kathode als ein die weitere Reduktion völlig ausschließendes agma überzieht[1]).

gleiche Darstellungsweise ohne Diaphragma für die tellursauren Salze nden, verbietet der Umstand, daß diese unter allen Umständen stark zu kathodisch reduziert werden[1]).

benfalls von großem Vorteil gegenüber den umständlichen, rein chemischen llungsweisen, ist die elektrolytische Darstellung der Alkaliperjodate[2]) der Überjodsäure[3]). An glatten Platinanoden erfolgt die Oxydation der ren Salze mit befriedigender Ausbeute nur in alkalischer Lösung und zwar sie schwerer ein als der Beginn der Sauerstoffentwicklung. Die Perjodat- ng ist also stets von dieser begleitet und verläuft mit um so besserer Strom- eute, je höher das Anodenpotential und die JO_3'-Konzentration an der Anode Um beiden Anforderungen tunlichst zu genügen, muß man die bei sehr er Stromdichte an der Anode eintretenden Verarmungen an JO_3' vermeiden S. 455), und arbeitet zweckmäßig bei einer mittleren Stromdichte, z. B. von = 0,01 Amp/qcm. Die Temperatur hält man dabei, dem Anodenpotential be, möglichst tief. Man elektrolysiert z. B. eine 1-*n*-alkalische Lösung von Kaliumjodat in 1 Liter bei Gegenwart von Chromat bei 10° bis alles Jodat erjodat umgewandelt ist.

Unter den genannten Bedingungen der Elektrolyse steigt die Stromausbeute lem Maße wie das Anodenpotential durch die Sauerstoffentwicklung erhöht , allmählich auf 67% an und geht erst, wenn die Jodatkonzentration erheblich nommen hat, allmählich abwärts bis alles Jodat oxydiert ist. Beim Ein- pfen des alkalischen Elektrolyten erhält man das leicht lösliche, basische Kalium- odat $K_4J_2O_9$, $9H_2O$, beim Neutralisieren des Elektrolyten mit Schwefelsäure r scheidet sich das sehr schwer lösliche, normale Perjodat KJO_4 als Kristall- l zum größten Teil aus. Elektrolysiert man aber eine alkalische Natrium- atlösung, so fällt während der Elektrolyse das sehr schwer lösliche, basische jodat $4Na_3JO_5$, $5H_2O$ als feinpulveriger Niederschlag aus.

In neutraler oder saurer Lösung erfolgt die Oxydation der Jodate an glattem tin mit verschwindend kleiner Stromausbeute. Durch Benutzung einer Blei- eroxydanode und durch deren katalytische Wirksamkeit (S. 450) kann aber die ydation einer sauren Jodatlösung bzw. diejenige der freien Jodsäure zu Über- säure mit sehr guter Stromausbeute durchgeführt werden. Man benutzt hier- i als Anodenraum eine als Diaphragma dienende Tonzelle und elektrolysiert dieser eine 50prozentige Jodsäurelösung an einer aus einem U-förmig ge- genen und mit Bleisuperoxyd überzogenen Bleirohr bestehenden, von Kühl- ser durchflossenen Anode, während im Kathodenraum verdünnte Schwefel- re als Elektrolyt sich befindet. Bei $D_A = 0{,}28$ Amp/qcm und 12 bis 13° t sich unter Aufwendung des Vierfachen der zur Oxydation der Jodsäure not- ndigen Strommenge Überjodsäure frei von Jodsäure in einer Materialausbeute n 95% gewinnen. Die in die Anodenlösung aus dem Kathodenraum ein- drungenen Anteile der Schwefelsäure verbleiben in der Mutterlauge, wenn n durch Abdampfen der Anodenlösung die kristallisierte Überjodsäure HJO_4, H_2O darstellt.

Auch von technischer Bedeutung ist es, daß man Chlorsäure bzw. Chlorate

---

1) E. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 4262 (1903).
2) E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 7, 509 (1901); 10, 49 (1904).
3) E. Müller und O. Friedberger, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2655 (1902).

durch elektrolytische Oxydation leicht und glatt in Überchlorsäure bzw chlorate überführen kann[1]).

Der Vorgang bedarf, wie die Erfahrung gelehrt hat, möglichst hohen A potentials; er verläuft daher am günstigsten am glatten Platin, bei hoher dichte und bei niederer Temperatur, während die Konzentration der Chl oder ihrer Salze nur von geringem Einfluß auf die Ausbeute ist. Plati der Anode, sowie schon ein kleiner Gehalt an freiem Alkali, verminde Stromausbeute, mit welcher Perchlorat erzeugt wird, auf ganz geringfügige I

Auf rein chemischem Wege entstehen nach den bisher vorliegend fahrungen überchlorsaure aus chlorsauren Verbindungen niemals durch Oxydation[2]), sondern dadurch, daß diese — analog wie die unterchlori Verbindungen beim Übergange in chlorsaure — von selbst in überchlorsau niedriger oxydierte Verbindungen des Chlors zerfallen. So geht Chlorsäure steigerter Konzentration, beim Eindampfen oder bei der Einwirkung konzer Säuren auf Chlorate in Überchlorsäure und chlorige Säure über:

$$2\,HClO_3 \rightarrow HClO_4 + HClO_2 \quad ,$$

welche letztere mit der Chlorsäure das gemischte Anhydrid Chlordioxyd

$$HClO_3 + HClO_2 \rightarrow H_2O + 2\,ClO_2 \quad .$$

Wenngleich der Elektrolytsauerstoff bei dem hohen Anodenpotential, bei der Perchloratherstellung herrschen muß, wohl die Fähigkeit besitzen ClO_3' zu ClO_4' zu oxydieren, so ist doch andererseits bei diesem Potent Entladung der ClO_3' sehr wohl möglich. Tritt diese aber ein, so würd entladenen ClO_3 bei ihrer Wechselwirkung mit Wasser dicht an der Ano konzentrierte Chlorsäure geben, welche aber alsbald von selbst in Überchlorsäu chlorige Säure zerfallen müßte. Es ist daher wahrscheinlich, daß die C bzw. nach ihrer Entladung mit dem Wasser im Sinne der Gleichung

$$2\,ClO_3' + H_2O + 2\oplus \rightarrow HClO_4 + HClO_2 + O$$

sich umsetzen. Die chlorige Säure aber wird sehr leicht durch elektrolytis wickelten Sauerstoff zu ClO_3' oxydiert, muß also, wenn sie neben Sauerstoff Anode auftritt, sofort von diesem oxydiert werden. Diese Auffassung wü elektrolytische Perchloratbildung einerseits mit der rein chemischen Ent dieser Verbindungen, andererseits mit der elektrolytischen Chloratbildung, im vorigen Kapitel dargetan wurde, in Parallele setzen. Die folgende Zusa stellung zeigt diese Beziehungen:

Perchlorat:

rein chemisch: $2\,HClO_3 \rightarrow HClO_4 + HClO_2$

elektrolytisch: $\begin{cases} 2\,ClO_3' + H_2O + 2\oplus \rightarrow HClO_4 + HClO_2 + O \\ HClO_2 + O \rightarrow HClO_3 \quad . \end{cases}$

Chlorat:

rein chemisch: $3\,HClO \rightarrow HClO_3 + 2\,HCl$

elektrolytisch: $6\,ClO' + 3\,H_2O + 6\oplus \rightarrow 2\,HClO_3 + 4\,HCl + 3\,O$

---

[1]) Graf STADION, Gilb. Ann. 52, 218 (1816); H. KOLBE, Journ. prakt. Ch. 41, 137 F. HABER und S. GRINBERG, Zeitschr. anorg. Ch. 16, 225 (1897); F. FOERSTER, Zeitschr. E 4, 386 (1898); F. WINTELER, ebenda 5, 49 u. 217 (1899); 7, 635 (1901); W. OECHSLI 9, 807 (1903).

[2]) Die Entstehung des Perchlorats in den natürlichen Salpeterlagern ist freili unaufgeklärt; man vermutet meist eine Einwirkung von Mikroorganismen.

'ür die Herstellung der Perchlorate geht man zweckmäßig von dem leicht en Natriumchlorat aus, welches bei $D_A = 0,02$ bis 0,08 Amp/qcm und bei ı 25prozentiger Lösung sehr weitgehend in Perchlorat übergeführt werden ohne daß die Stromausbeute unter 90 % herabgeht. Man tut aber gut, xydation bis zum Verschwinden des Chlorats durchzuführen, was zuletzt ich mit verschlechterter Stromausbeute geschieht. Da nämlich das Natrium-orat zerfließlich ist, fällt man aus seiner Lösung mit Chlorkalium das schwer-e Kaliumperchlorat aus. Ist nun noch Chlorat in der Lösung vorhanden, eidet sich das Kaliumperchlorat stets chlorathaltig aus; das Chlorat ist in a fester Lösung enthalten und kann weder durch Auswaschen noch durch stallisieren leicht beseitigt werden. Aus dem gleichen Grunde ist es nicht mäßig, eine Kaliumchloratlösung auf Perchlorat elektrolytisch zu verarbeiten, m auch die kaltgesättigte Lösung dieses schwerlöslichen Salzes mit mehr % Stromausbeute Perchlorat liefert; dieses aber fällt hier mit einem schwer ıbaren Chloratgehalt von 3 bis 5 %.

)ie Perchlorate werden technisch im großen hergestellt und zwar im An-an die elektrolytische Herstellung der Chlorate. Bei diesem Prozeß tritt :rchloratbildung erst ein, wenn fast alles Chlorid in Chlorat verwandelt ist, offenbar eines höheren Anodenpotentials bedarf als die Chloridelektrolyse. her die Konzentration des Chlorats und die Stromdichte ist, bei um so m Chloridgehalt des Elektrolyten beginnt die Perchloratbildung, doch ist ıloridelektrolyse stets in solchem Grade der bevorzugte Vorgang, daß eine h chloridhaltige Chloratlösung schon im Beginn der Elektrolyse völlig frei wird. Hat man das Natriumchlorat in schwach saurem Elektrolyten ellt, so kann man die Elektrolyse ohne weiteres zur Perchloratbildung ihren; gewinnt man aber das Chlorat in alkalischer Lösung, so ist ohne isation des Alkalis die elektrolytische Perchloratbildung im gleichen Elektro-icht durchführbar. Der stufenweise Verlauf des Überganges des Chlorids hlorat über Hypochlorit und Chlorat läßt sich hierbei, zumal im ersteren eicht verfolgen.

›erchlorsaure Salze finden Verwendung in der Feuerwerkerei und zur Her-von Sprengstoffen, auf Grund ihrer für manche Zwecke wertvollen Fähig-ıren hohen Sauerstoffgehalt langsamer abzugeben als es die Chlorate ın.

a stark explosives Salz der Überchlorsäure ist das Ammoniumperchlorat. winnt es nach A. Angeli leicht in gut kristallisierter Form, wenn man eine Chlorcalciumlösung bis zur Umwandlung in Perchlorat elektrolysiert und n mit Chlorammonium zur Kristallisation eindampft. Das gegenüber dem iumperchlorat noch viel löslichere Chlorcalcium bleibt in Lösung, während ch abscheidet.

mittelbare elektrolytische Oxydation nicht ionisierter Moleküle.

ie schon bei Erörterung der Theorie der elektrolytischen Oxydation hervor-ı wurde, wirkt der an unangreifbaren Anoden elektrolytisch freiwerdende ›ff im allgemeinen nur träge ein auf leichter oxydierbare organische Es kommt daher zur Sauerstoffentwicklung, und bei dem dabei erreichten Anodenpotential verbrennt der Elektrolytsauerstoff organische Verbindungen icht vollkommen bis zur Kohlensäure. Im Gegensatz zu der mannig-erfolgreichen Anwendung, welchen die elektrolytische Reduktion gerade ınische Verbindungen gefunden hat, ergaben sich bisher nur sehr wenige tiv brauchbare elektrolytische Oxydationsverfahren, bei welchen man die ; des Elektrolytsauerstoffs unmittelbar, z. B. an Platinanoden, zu gelinder on organischer Stoffe benutzen kann.

Das Verhalten des Hydrochinons, welches an Platinanoden mit theoreti Stromausbeute glatt zu Chinhydron oxydiert wird[1]), steht fast vereinzelt da. In den weitaus meisten Fällen verläuft die unmittelbare elektroly Oxydation organischer Verbindungen sehr verwickelt und unter starken Mat verlusten durch Verharzungen und weitgehende Verbrennungen. Die im A der neueren Entwicklung der Elektrochemie angestrebte anodische Oxyd z. B. von Anilin zu Anilinschwarz[2]) oder die Erzeugung anderer durch Oxydat vorgänge entstehender Teerfarbstoffe an der Anode[3]) hat deshalb bisher in ke Falle zu Ergebnissen geführt, welche sich mit denen der rein chemischen fahren messen könnten.

Wenn man elektrolytische Oxydationen organischer Stoffe erfolgreich d führen konnte, hat man meistens leicht elektrolytisch regenerierbare Vermi als Katalysatoren zu Hilfe genommen, um die Oxydationsvorgänge bei möglic niederen Anodenpotentialen durchzuführen; die Benutzung von Mangan-, Cer- Chromverbindungen in diesem Sinne wurde oben schon erwähnt, ebenso wie Tatsache, daß wo die fördernde Wirksamkeit von Bleisuperoxydanoden auf anodi Oxydationen bisher näher untersucht wurde, sie sich stets als auf einer katalytisch also das Anodenpotential erniedrigenden Wirksamkeit des Bleisuperoxyds beruhe erwies. In einer Reihe von Fällen hat sich ergeben, daß bei Benutzung von Bl superoxydanoden elektrolytische Oxydationen organischer Stoffe glatter und besserer Ausbeute als am Platin verliefen[4]), freilich immerhin nicht so, daß präparativ benutzt werden können.

Es ist hier nicht der Ort, auf die zahlreichen und meist vergebliche Versuche näher einzugehen, den Elektrolytsauerstoff zu gelinden und teilweise Oxydationen organischer Verbindungen heranzuziehen. Nur einige wenigstei zum Teil systematisch durchgeführte Untersuchungen über die Oxydation vc CH_3- und ähnlichen Gruppen zu Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen und Säur seien hier näher erwähnt.

In verdünnter Schwefelsäure gelöst, wirken die einfachen aliphatische Alkohole an Platin- oder Bleianoden als vollkommene Depolarisatoren[5]). Dab gehen sie zunächst in Aldehyde bzw. Ketone über, welche aber ihrerseits, mei kaum oder nur wenig schwerer als die zugehörigen Alkohole, weiter oxydie werden. Als verhältnismäßig schwer oxydierbar hat sich der Formaldehyd erwiese denn es gelingt, an glattem Platin bei $D_A = 0{,}0375$ Amp/qcm ihn aus eine Lösung von 160 g Methylalkohol in 1 Liter 2-*n*-Schwefelsäure mit 80 % Strom ausbeute darzustellen; an platiniertem Platin aber bzw. Bleisuperoxyd findet seh bald weitergehende Oxydation zu Ameisensäure bzw. Kohlensäure statt. Äthyl alkohol geht aber am glatten Platin unter den beim Methylalkohol wesentlic zum Formaldehyd führenden Bedingungen bereits größtenteils in Essigsäure übe Hält man aber das Potential der Anode so niedrig, daß es — 1,0 Volt nich übersteigt, was nur bei sehr kleiner Stromdichte möglich ist, so kann auch Äthyl alkohol an platinierter Anode mit quantitativer Stromausbeute nur bis zu Aldehy oxydiert werden[6]). Bei den diese Oxydationen der Alkohole zu Aldehyde betreffenden Versuchen sind aber nur kleine Anteile der im Elektrolyten vor handenen Alkoholmengen zu Aldehyden oxydiert worden. Mit zunehmende Konzentration der Aldehyde aber wird ihre Weiteroxydation zu den Säuren imme

---

1) L. Liebmann, Zeitschr. Elektroch. 2, 497 (1895).

2) Goppelsröder, Farbelektrische Mitteilungen, Mühlhausen 1889 und Studien über di Anwendung der Elektrolyse zur Darstellung, Veränderung und Zerstörung der Farbstoffe i Gegenwart oder in Abwesenheit vegetabilischer und animalischer Fasern, Mühlhausen 1891.

3) Z. B.: D. R. P. 116336; A. Voigt, Zeitschr. angew. Ch. 1894, 107.

4) Vgl. K. Elbs, Chem. Ztg. 17, 210 (1893), Th. Kempf, D. R. P. 117251 (1901) J. Sebor, Zeitschr. Elektroch. 9, 370 (1903).

5) K. Elbs und O. Brunner, Zeitschr. Elektroch. 6, 604 (1900).

6) O. Dony-Hénault, Zeitschr. Elektroch. 6, 534 (1900).

erleichtert, während das Anodenpotential sich erhöhen muß, wenn die am ..en wirkenden Depolarisatoren, die Alkohole, immer mehr verschwinden[1]. ..uivalenter Konzentration ist der Acetaldehyd seinem Potential nach in saurer ..g ein stärkeres Reduktionsmittel als der Äthylalkohol[2]. Da jener zugleich ..e anodische Sauerstoffentwicklung am Platin als starker Depolarisator wirkt, rasch mit dem Elektrolytsauerstoff reagiert, muß er auch, wenn seine ..ntration bei der anodischen Oxydation des Äthylalkohols etwas höhere ..ge annimmt, neben diesem oxydiert werden. Die Oxydation des Äthyl..ols kann also bei der Elektrolyse nicht dauernd beim Acetaldehyd aufgehalten daher diese Verbindung nicht im größeren Maßstabe durch elektrolytische ..ation dargestellt werden. Wie weit Methylalkohol auf diesem Wege in Formal..d umgewandelt werden kann, ist noch nicht festgestellt.

Ähnlich dem Äthylalkohol werden in schwefelsaurer Lösung auch Propyl- Isoamylalkohol schon bei mäßiger Stromdichte zu den zugehörigen Säuren ..iert; Isopropylalkohol dagegen gibt zunächst wenigstens Aceton, doch ist auch ..s so leicht weiter zu Essigsäure und Ameisensäure bzw. Kohlensäure oxydierbar, es nicht in größerer Konzentration bei diesem Prozesse erhalten werden kann. ..inem anderen Falle dagegen hat sich gezeigt, daß ein freilich ganz anders ..teter sekundärer Alkohol, nämlich das Tropin, ebensogut wie durch rein ..mische Oxydationsmittel, auch elektrolytisch vorteilhaft in das Keton, das ..pinon, übergeführt werden kann[3]:

$$CH \begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CHOH \\ CH_2 - NCH_3 \end{cases} CH + O \rightarrow CH \begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CO \\ CH_2 - NCH_3 \end{cases} CH + H_2O \quad .$$

Vielfach hat man sich auch bemüht, die aliphatischen Seitenketten aromatischer ..per zu oxydieren. Daß Toluol unter Mitwirkung von Manganverbindungen ..trolytisch mit befriedigender Ausbeute zu Benzaldehyd oxydiert werden kann, ..e oben schon erwähnt. Sehr bemerkenswert ist, daß p-Nitrotoluol in Eis..lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure am Platin und mit $D_A \gtrless 0{,}015$ ../qcm mit befriedigender Stromausbeute zu p-Nitrobenzylalkohol oxydiert , $NO_2C_6H_4CH_3 + O \rightarrow NO_2C_6H_4CH_2OH$, ohne daß dabei die Nitrobenzoe..e entsteht[4]. Von allgemeiner Bedeutung ist aber der Vorgang nicht, da p-Toluylsäure[5] am Platin bis zur Terephthalsäure $CO_2HC_6H_4CH_3 + 3\,O$ $..O_2HC_6H_4CO_2H + H_2O$, daneben aber stets teilweise bis zu Kohlensäure, ..trolytisch oxydiert wird, und auch p-Toluolsulfosäure[6] am Platin, oder mit ..erer Ausbeute an Bleisuperoxyd, p-Sulfobenzoesäure gibt:

$$SO_3HC_6H_4CH_3 + 3\,O \rightarrow SO_3HC_6H_4CO_2H + H_2O \quad .$$

Eine mit theoretischer Stromausbeute und fast ganz glatt an Bleianoden ..aufende elektrolytische Oxydation ist diejenige des Tetramethyldiamidodi..nylmethans zu dem entsprechenden Hydrol[7]:

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CH_2 + O \rightarrow [(CH_3)_2NC_6H_4]CHOH \quad .$$

.. diese Entstehungsweise sekundärer aromatischer Alkohole eine allgemeinere ..eutung besitzt, ist nicht bekannt.

---

[1] Die nähere Theorie dieser Oxydationen, welche zu mehreren Oxydationsstufen führen ..nen, ist in der oben (S. 311) gegebenen Theorie der analogen Verhältnisse bei der elektro..schen Reduktion mit enthalten.

[2] J. Slaboszewicz, Zeitschr. phys. Ch. 42, 343 (1903); vgl. auch E. Baur, Ber. d. d. ..m. Ges. 34, 3732 (1901).

[3] E. Merck, D. R. P. 118607 (1901).

[4] K. Elbs, Zeitschr. Elektroch. 2, 522 (1895).

[5] H. Labhardt und R. Zschoche, Zeitschr. Elektroch. 8, 93 (1902).

[6] J. Sebor, Zeitschr. Elektroch. 9, 370 (1903).

[7] F. Escherich und M. Moest, Zeitschr. Elektroch. 8, 849 (1902).

Die teilweise Aboxydation längerer Seitenketten an aromatischen K
sich auch gelegentlich mit Hilfe der Elektrolyse durchführen lassen:
Isoeugenol ebenso wie z. B. durch Natriumsuperoxyd[1] auch durch E
in alkalischer Lösung zu Vanillin oxydiert werden[2].

$$C_6H_3\begin{cases} CH:CH\cdot CH_3 & (1 \\ OCH_3 & (3 \\ OH & (4 \end{cases} + 3\,O \rightarrow C_6H_3\begin{cases} CHO & (1 \\ OCH_3 & (3 \\ OH & (4 \end{cases} + CH_3CO_2$$

[1]) Haarmann und Reimer, D. R. P. 93938 (1896).
[2]) F. von Heyden Nachflg. D. R. P. 92007 (1895).

Namenverzeichnis.

. 441.
47, 51, 58, 62, 83,
.
16, 257, 349, 358,

38.
229.
E. und A. E. 427.
i. 410, 416, 417.
. 340, 443.
T. 482.
ellschaft für Anilin-
ion 410.
R. 240.
. 491.
g, H. E. 471.
, S. 47, 51, 52, 80.
al 16.
K. 436.

Anilin- und Soda-
391, 394, 474.
h. B. 339.
er, E. 326, 327, 329.
W. 270.
269.
54, 131, 493.
A. 471, 474.
I. 322.
J. 94.
A. 93.
C. 322.
A. R. 210.
63, 410.
melen, J. M. 156.
J. 273.
n, A. 322.
t, M. 342, 471, 474.
:t 171.
36, 215.
. G. 202, 203, 284,

J. 92, 94, 114.
456.
. 92.
edler, E. 295.
308.
, H. 315, 360.
ann, H. 226.
c, M. 60, 63, 73, 74,
43, 161, 162, 163, 164,
72, 177, 179, 180, 187,
197, 221, 223, 236, 295, 388,
419, 420, 436, 468, 471.
Boddaerdt, R. J. 240.
Bodländer, G. 58, 107, 129, 281.
Boehringer, C. F. u. Söhne
319, 327, 328, 392, 462.
Boericke, F. 125, 342, 344.
Böttger 246.
Boettger, W. 58.
Borchers, W. 127, 264, 265,
285.
Bornemann, K. 191.
Bose, E. 37, 38, 106, 190,
257, 436, 458.
Boudouard, O. 209.
Bourgoin 479.
Brady, F. 329.
Brand, K. 318, 336, 337.
Brandeis, R. 382, 410.
Braun, L. 342.
Bredig, G. 42, 64, 82, 83,
129, 198, 200, 456, 471.
Brislee, F. T. 187, 347, 459.
Brochet, A. 222, 360, 488.
Brown, O. W. 252.
Browne, D. H. 252, 287.
Brühl, J. W. 54.
Brugnatelli 246.
Brunck, O. 209, 236, 239.
Brunner, E. 167.
Brunner, O. 492.
Brunner, Mond & Co. 293.
Buchner, M. 74, 326, 328.
Bugarski, St. 106, 121.
Bültemann, A. 320, 449, 481.
Bunsen, R. 137, 195, 227,
319, 387.
Burgess, Ch., 248, 252, 293.
Butters 280.

Canadian Copper Co. 287.
Le Carbone 229.
Cardew 16.
Carmichael 394.
Caro, H. 471.
Carpentier 16.
Carrara, G. 38.
Carrier, L. 427.
Caspari, W. A. 181, 189.
Castner, H. Y. 422. 423.
Castner Electrolytic Alkali
Co. 426.
Castner-Kellner-Compagnie
425.
Centnerszwer, M. 38.
Le Chatelier, H. 209.
Chemische Fabrik Griesheim-
Elektron 226, 394, 404, 443.
Chemische Fabrik auf Aktien,
vorm. E. Schering 465.
Chilesotti, A. 174, 308, 320,
328, 335.
Christophle 246.
Ciamician, G. 54.
Classen, A. 231, 238, 243.
Clement, A. A. 332.
Coehn, A. 155, 181, 184, 187,
190, 199, 274, 315, 476.
Coffetti, G. 171, 194, 257, 463.
Coggeshall, S. 112.
Cohen, E. 10, 23, 204.
Colas u. Gérard 394.
Collins, E. 41, 204, 215, 229,
259.
Consolidierte Alkaliwerke
Westeregeln 433.
Constam, E. J. 476.
Corbin 384.
Correns 150.
Cottrell, F. G. 167.
Coughlin, P. 442.
Crotogino, F. 125.
Crum Brown, A. 483.

Danneel, H. 202, 231,
Dannenberg, K. 181.
Darmstädter, F. 468.
Davy, H. 197.
Debray, H. 209, 285.
Déguisne, C. 84.
Denso, P. 209, 211, 226, 233,
236, 237.
Deprez 16.
Deville, H. St. Claire- 285.
Dießelhorst, H. 76.
Diethelm, B. 117.
Dittrich, M. 476.
Ditz, H. 436.
Dixon, A. 280.
Dolezalek, F. 141, 144, 145,
146.
Mc. Donald 394, 407, 408.
Dony-Hénault, O. 492.
Dorn 196.

Droßbach, G. P. 241.
Duclaux 93.
Durkee, F. 488.

Eberlein, V. 107.
Eckardt, M. 471.
Eckstein, K. 339.
Edison, Th. A. 153.
Egli, J. 273, 274.
Einthoven, W. 16.
Elbs, K. 141, 142, 202, 220, 296, 308, 314, 318, 322, 326, 327, 333, 334, 335, 336, 337, 440, 442, 457, 462, 466, 473, 475, 476, 482, 492, 493.
Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, vormals Schuckert & Co. 192, 382.
Electrolytic Alkali Co. 394.
Elkington 246.
Elmore-Gesellschaft 264.
Engelhardt, V. 191, 373, 374, 375, 380.
Engels, C. 245.
Entz 141.
Erlwein, G. 280.
Escherich, F. 337, 493.
Euler, H. 116.
Exner, F. 240.

Fahlberg 410.
Faraday, M. 36.
Farbenfabriken, vorm. Bayer & Co. 466.
Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning 318, 321, 322, 463, 468.
Farup, P. 254.
Faure 149.
Ferchland, P. 191.
Feußner 5.
Finckelstein, A. 220.
Findlay, A. 207.
Fischer, A. 240. 244.
Fischer, F. 142, 216, 224, 296.
Fischer, R. 220.
Fizzi 158.
Fölsing 96.
Foerster, F. 41, 138, 169, 183, 185, 188, 199, 200, 202, 203, 209, 210, 215, 216, 229, 251, 257 258, 259, 260, 286, 290, 294, 308, 315, 348, 349, 351, 353, 354, 356, 360, 395, 434, 440, 452, 479, 480, 490.
Fogh, J. 42, 360.
Fontana, A. 463.
Foster, A. R. 475.
Frank, A. 322.
Franke 19.
Franke, R. 265.
Fraunberger, F. 116, 194, 195, 221, 223.
Fredenhagen, C. 128, 129, 220.
Freudenberg, H. 234, 236, 240, 241.
Freundlich, H. 92.
Friedberger, O. 450, 473, 475, 489.
Friedemann 94.
Frießner, A. 245, 322, 446, 452, 470.
Fromm, O. 118, 203, 211, 248, 290, 292.
Fromme, C. 187.
Fuchs 162.
Funk, R. 207, 294.

Gahl, R. 145, 182.
Gattermann, L. 326, 332.
Gauß, W. 62.
Gerard 12.
Gesellschaft Volta 402.
Getman, F. 54.
Gibbs, Willard 120.
Gibbs, Wolcott 231.
Giorgis, G. 320.
Girard 229.
Glaser, F. 222, 418, 419, 421.
Glaser, L. 163, 177, 180, 201, 284, 290, 458, 459.
Gläser, M. 155.
Gläßner, A. 131.
Göttig, Chr. 248.
Goldschmidt, Hans 35, 74, 282.
Goldschmidt, Heinrich 326.
Goldschmidt, Th. 282.
Gooch, F. A. 240. 436.
Goppelsröder 492.
Gouy 200.
Graham, Th. 92, 200.
Gräfenberg, L. 127, 191.
Grätz, R. 23, 225.
Mc. Gregor, J. G. 66.
Grinberg, S. 222, 360, 387, 490.
Guarini 68.
Günther, E. 265, 289.
Günther, O. 138, 202, 290.
Gurwitsch 427.
Gutbier, A. 94.
Guye, Ph. 73, 397.
Gyr, K. 351, 434.

Haagn, E. 145.
Haarmann u. Reimer 494.
Haas, M. 379.
Haber, F. 34, 38, 107, 125, 129, 135, 169, 170, 88, 189, 191, 197, 198, 199, 200, 202, 208, 222, 249, 267, 270, 275, 286, 297, 301, 302, 305, 306, 307, 312, 326, 327. 329, 333, 360, 384, 387, 394, 419, 425, 427, 459, 490.
Hagenbach, A. 308.
Hahn, O. 42.
Hallwachs, W. 18.
Hambuechen, C. 248, 252, 293.
Hamilton, E. M. 280.
Hamonet, J. 482, 485.
v. Hansen, A. 47(
Hantzsch, A. 54,
Hardy, W. B. 92.
Hargreaves u. Bir
Hartmann u. Bra
Hasse, E. 292.
Hassel, C. 476.
Häußermann, C. 6
417.
Haydn 271.
von Hayek, H. 4(
Heathcote, H. L.
v. Hefner-Altenec
Heiberg, M. E. 2
Heim, C. 141.
Heimrod, G. W.
215, 259.
v. Helmholtz, H.
97, 120, 160, 161
Hempel, W. 42, 3
Hendrixon, W. S.
Henry, V. 92, 93.
Heräus, W. C. 19
Heringa, J. 462.
Hermite 375.
Herz, W. 440, 44
v. Heyden's, F. 1
494.
Heydweiller, A. 1
Hibbert, E. 320.
Hibbert, W. 158.
Hicks 293.
Hisinger 36.
Hittorf, W. 46, 6
221, 277.
Hofer, H. 443, 45
481, 483, 484, 4
van 't Hoff, J. H.
129, 134.
Hoffmeister, H. 6(
Hofmann, H. O.
Hoitsema, C. 200.
Holborn, L. 63, 7
Hollard, A. 237,
Holzt 23.
Hopfgartner, K. 6
Höpfner, C. 274,
Hospitalier, M. 1
v. Hübl 203, 259.
Hutchison C. T.

Ihle, R. 135, 136,
Ikeda, K. 456.
Imhoff, P. 316.
Immerwahr, Cl. 3
Inglis, J. K. 127,
Isenburg, A. 296.

Jäger, W. 10.
Jahn, H. 62, 63, 8
168, 481.
Jakoby 246.
Jakowkin, A. 124, 34
Jannasch, P. 436.
Johnson, W. Mc.
Jones, H. 54.
Jordis, E. 92, 93,

⁝51, 354, 395.
⁝3, 159.
38, 249.
92.
336.
⁝4.
465.
3.
⁝,
⁝6, 424.
77, 492.
B. C. 201.
⁝. 197, 420, 427.
65, 290.
17.
334.
V. 243.
⁝20.
342.
⁝. 390, 476.
129.
⁝. 235, 488.
F. 9, 12, 14, 54,
, 79, 80, 84, 85,
436.
43, 477, 483, 490.
. 484.
36.
⁝r 23.
14, 333.
. 96.
. 433.
⁝45.
82.
R. 191.
⁝r, H. 349, 351,
, 428, 429.
59.
⁝.194, 240, 436, 487.
⁝ski, St. 83.
H. 493.
327.
⁝. 375.
462.
G. 245, 251, 262.
⁝lan, W. H. 342.
P. 209.
⁝4.
P. 384.
⁝200, 274.
⁝27.
⁝erg, M. Herzog
⁝.
G. 221, 223.
N. 202.
⁝le, R. 131.
St. 5, 10, 208.
. E. 92.
⁝e, H. 210.
⁝, C. 143, 146.
⁝, L. 492.
62, 113, 310, 326,
⁝8, 329, 332, 334, 482.

Loebe, R. 442.
Lonnes, C. 180.
Loew, O. 456.
Lorenz, R. 38, 138, 218, 220, 295, 360, 377.
Lottermoser, A. 92, 93.
Lowry, T. M. 471.
Luckow, C. 231, 295, 323.
Luggin, H. 188.
Lunge, G. 375, 394.
Luther, R. 113, 127, 129, 136, 184, 191, 213, 216, 341, 347, 349, 358, 459.

Magnus, G. 205.
Maltby, M. E. 79.
Marchese 264.
Margosches, B. M. 436.
Marie, C. 318, 339.
Marshall, H. 464, 471.
Matthes u. Weber 394, 405.
Maximowitsch, S. 293.
Mayer, A. 92.
Medway, H. F. 240.
Meidinger 110.
Mennicke, H. 282.
Merck, E. 336, 340. 493.
Merzbach, A. 462.
Meves, W. 440.
v. Meyer, E. 92.
v. Miller, O. 33.
v. Miller, W. 483, 484, 485, 486.
Möbius 275.
Moeller, G. 471.
Moest, M. 337, 457, 463, 477, 480, 481, 486, 493.
Moissan, H. 359.
Moore, R. W. 328.
Mott, W. R. 224.
Mugdan, M. 157, 220, 471.
Mulder, E. 462.
Müller, E. 61, 135, 136, 169, 181, 182, 183, 185, 186, 188, 217, 308, 315, 316, 322, 324, 325, 344, 348, 349, 353, 356, 359, 360, 438, 442, 444, 450, 452, 455, 457, 458, 467, 473, 475, 489.
Müller, W. J. 220.
Müller v. Berneck, R. 456.
Mulliken, S. G. 487.
Murray, 246.
Murray, T. S. 478, 480.
Muthmann, W. 116, 194, 195, 221, 223.
Mylius, F. 118, 203, 207, 210, 211, 248, 290, 292, 294.

Nahnsen, G. 290, 292.
Naumann, K. 314, 336, 339.
Neisser, M. 94.
Nernst, W. 11, 38, 47, 51, 54, 62, 67, 83, 85, 103, 104, 106, 108, 111, 114, 127, 133, 134, 143, 163, 170, 171, 180, 184, 188, 189, 199, 208, 237, 436, 458, 459.
Neumann, B. 116. 117, 195, 231, 266, 287.
Neumann, E. 187.
Niethammer 12.
Nissenson, H. 237, 243, 244.
Norden, K. 153, 224.
Noyes, A. A. 62, 63, 80, 81, 332, 342.
Nübling, R. 220, 284, 296.

Oberer, E. 131, 464.
Oechsli, W. 452, 490.
Österreichischer Verein für chem. und metallurgische Produktion in Aussig 410, 416.
Oettel, F. 41, 42, 235, 241, 315, 319, 360, 365, 374, 375, 377, 379, 380, 383, 390, 482.
Ogg, A. 237.
Osaka, Y. 184, 190.
O'Shea 293.
Ost, H. 243.
Ostwald, W. 42, 47, 51, 58, 67, 82, 97, 108, 112, 113, 122, 140, 143, 171, 184, 187, 199, 203, 208, 220, 315, 348, 457.
Outhenin Chalandres fils u. Co. 394.
Overbeck, A. 176.

Palmaer, M. 111.
Pannain, E. 488.
Paschen, F. 112.
Paterno, E. 488.
Pauli, H. 428.
Paweck, H. 238, 239, 240.
Perkin, F. M. 238, 240, 463.
Perrin, J. 92.
Peters, R. 129, 134.
Petersen, J. 477, 481, 483.
Petit, J. 222.
Pfannhauser, W. 201, 245, 251, 254.
Pfeffer 48.
Pfeffermann, E. 339.
Philipps 141.
Piccini, A. 320.
Pick, W. 297.
Pickersgill, M. 465.
Picton, H. 92.
Piguet, A. 185, 188, 479, 480.
Plank, M. 106.
Planté, G. 149, 152.
Poggendorf, J. C. 187, 200, 203, 205, 297.
Pollack 225.
Precht, H. 392.
Price, T. S. 471.
Pückert, M. 390.
Pukall, W. 74.
Puls, K. 462.

Quincke, G. 88, 89.

Raoult, F. M. 50, 249.
Regelsberger, F. 467.

Reinders, W. 176, 208.
Reindl, L. 338.
v. Reiß, M. A. 243.
Resenschenk, F. 94.
Reuter, M. 197.
Reynolds 38.
Rhodin, G. A. 425.
Richards, J. W. 425.
Richards, Th. 9, 37, 40, 41, 113, 202, 206, 215, 259.
Richarz, F. 180, 446, 471, 472, 474.
Ringer, W. E. 204.
Ritter 462.
Rixon, F. W. 202.
Roberts-Austen, W. 248.
Roeber, E. F. 157.
Roever, F. 96.
Rohde, A. 333.
Roloff 51.
Root, J. E. 236.
Roseleur 250.
Rostosky, L. 159, 394.
Roth, W. 342.
Rudolphi, M. 83.
Rüdorff, F. 231.
Rühlmann 23.
Ruer, R. 222.
Ruß, R. 135, 188, 189, 301, 306, 307.

Sack, M. 197, 198, 419, 459.
Sackur, O. 106.
Salkowsky, H. 277.
Salomon, E. 476.
Salzbergwerk Neu-Staßfurt 407, 466.
Salzer, F. 476, 481, 482.
Samartani 68.
Sammet, G. V. 80, 81, 341, 349.
Sand, H. 174, 240.
Sand, J. 349, 358.
Sauer, L. 112, 113.
Schaum, R. 131.
Scheurer-Kestner 488.
Schick, K. 170.
Schlundt, H. 38.
Schmidt 23.
Schmidt, O. 192.
Schmitt, J. 310.
Schmitz, K. 336, 337.
Schmucker 241.
Schnabel, C. 264.
Schoop, M. U. 192.
Schoop, P. 137, 141, 191, 375.
Schöne, G. 210.
Schönherr, O. 457, 472, 473.
Schrader, A. 66.
Schuckert & C. 192, 382.
Schultze, H. 92.
Schwab, F. J. 269.
Schwerin, Graf B. 95.
Sebor, J. 492, 493.
Seidel, O. 41, 201, 203, 215, 258, 259.
Seidensticker, J. 342.
Senn, H. 202, 284, 285, 294.
Setschenow, J. 342.
Sheldon 159.
Sieg, E. 141, 153.
Siegrist, J. 173.
Siemens, A. 199.
v. Siemens, W. 5, 9, 246.
Siemens & Halske 14, 19, 282, 376, 466.
Sieverts, A. 375.
Silbermann, F. 327.
Skrabal, A. 293.
Skirrow, F. W. 457.
Slaboszewicz, J. 493.
Smale, F. J. 177.
Smith, Edgar F. 231, 237, 475.
Smith, J. F. 462.
Smith, W. A. 82.
Société Chimique des Usines du Rhône 440.
Sokolow, A. P. 179, 188.
Soldati 158.
Soller, M. 467.
Solvay & Co. 421.
Specketer, H. 438.
Spence & Sons, P. 321.
Spitzer, F. 117, 171, 234, 253, 325.
Sprösser, L. 228, 369.
Stadion, Graf 490.
Steele, B. D. 62.
Steiner, O. 410, 415, 416, 418.
Steiner, P. 342.
v. Steinwehr, H. 79, 80, 240.
Stern, M. 339.
Stockmeier, H. 245.
Stodel 92.
Stöckhardt 23.
Straneo, P. 316.
Stramer, W. 254.
Straßer 182.
Street 229.
Street, E. A. G. 316.
Streintz, F. 5, 144.
Strengers, Th. 204.
Stroof 394.
Stull, W. N. 37.
Le Sueur 394.
Sulc, O. 462.
Suler, Ber 325.
Sullivan, E. C. 125.

Tafel, J. 183, 314, 317, 323, 335, 336, 337, 338, 339, 340.
Tanatar, S. 191, 324, 462.
Tardy, A. 73, 399.
Teeple, J. E. 442.
Tessarin, U. 38.
Thatcher, O. T. 446, 456, 469.
Thiel, A. 294.
Thoma, M. 200.
Thomsen, J. 351.
Thomson 120.
Thompson, S. 23, 274.
v. Tiesenholt, W. 353.
Tolloczko, St. 38.
Töpfer, H. V. 199.
Torrente, M. 280.
Tower, O. F. 133.
Traube, M. 180, 471.
Traube, W. 456.
Tudor 152.
Tuttle, K. 277.

Umbreit & Matthes 138
Ulke, Titus 264.
Ulmann, C. 203.
Ulsch, K. 308, 323.
Uslar, M. 280.

Vagt, A. 54.
Villeroy & Boch 74, 468
Villinger, V. 471, 474.
Vogel, A. 308.
Volckmar 149.
Völlmer 196.
Volta 97, 109.
Vortmann, G. 231, 323,

Waddell 141.
Walker, J. 419, 483.
Walker, W. H. 382.
Walden, P. 37, 38, 54,
Warburg, E. 38.
Weber, J. 183, 308, 315,
Wehrlin, H. 169, 360.
Weinschenk, A. 338.
Werner, A. 54.
Westhaver, J. B. 126,
Wiedemann, G. 88.
Wilsmore, T. M. 114,
Winkler, Cl. 238, 239.
Winteler, F. 490.
Wogrinz, A. 335.
Wohlwill, E. 216, 223, 268, 277.
Wohlwill, H. 217, 360.
Wöhler, L. 190.
Wolff, O. 19.
Wolmann, L. 237.
Wright 246.
Wünsche, A. 433.
Wurtz 486.

Zacharias, J. 23, 141.
Zechlin 325.
Zellner, J. 227.
Zorn 324.
Zschoche, R. 493.

Sachverzeichnis.

, el. Reduktion 339.
. Reduktion 337.
Entstehung an der Anode 483.
Graphit 229.
·fahren zur Gewinnung von
d Alkali 427.
ıre 489.
atoren 140.
agam, Entstehung an der Ka-
7 — Potentiale der A. 419 — Zer-
der A. durch Wasser 419, 420.
›mide, Elektrolyse der A. 428.
loridlösungen, Polarisations-
g 377.
loridelektrolyse mit Kohlen-
369 u. ff., 388 — Verlauf der A.
iaphragma in alkalischer Lösung
f. — Verlauf der A. ohne Dia-
a in angesäuerter Lösung 364 —
der A. ohne Diaphragma in neu-
ösung 362, 363.
anide, Verhalten bei der Elek-
234, 488.
winnung bei der Chloridelek-
390, 391 — nach dem Acker-
en, s. dieses — nach dem Dia-
ıenverfahren, s. dieses — nach
ockenverfahren, s. dieses — nach
uecksilberverfahren, s. dieses.
ılogenide, Zersetzungsspannun-
3.
ıdide, Elektrolyse der A. 434.
ılze, Dissoziationsgrad 83 — ano-
Verhalten gemischter A. bei der
lyse 485.
ılfide, Verhalten bei der Elektro-
8.
e, Verhalten aliphatischer, an der
492.
iumanoden, hohe Polarisierbar-
4.
nsäure und ihre Salze, Verhalten
r Elektrolyse 451, 454, 481.
ophenol 332.
ophenolsulfosäure 332.
iumsalze, Dissoziationsgrad 83.
9.
meter (Strommesser) 13 u. ff.
stunde 9.
327, 328, 335.
chwarz 492.
n 45 — Entladung von A. 458.

Anker der Dynamomaschine 25.
Anode 36.
Anoden, lösliche 205 — teilweise lösliche 205 — unlösliche 205 — Einfluß mechanischer Bearbeitung auf die Löslichkeit von A. 207 — Elektrolyse mit löslichen 206 — Entstehung mehrerer Arten von Jonen aus löslichen A. 212 — Verhalten unreiner A. bei der Auflösung 211.
Anodenmaterial, Einfluß des A. auf el. Oxydationen 448.
Anodenschlamm 206, 211 — der Bleiraffination 285 — der Goldraffination 279, 280 — der Kupferraffination 265, 267, 273 — der Nickelraffination 286 — der Silberraffination 277 — der Zinkraffination 292.
Anthrachinon 463, 467.
Antimon, elektroanalytische Bestimmung 243.
Antimon, explosives 204.
Äquivalent-Leitvermögen 77.
Aromatische Nitroverbindungen, el. Reduktion 326.
Asbestdiaphragmen bei der Chloridelektrolyse 408.
Äthan, Entstehung aus Acetaten 478.
Äthylen, Entstehung an der Anode 482, 483.
Azobenzol 314, 330, 335.
Azofarbstoffe, Verhalten bei der el. Reduktion 334.
Azokörper, Entstehung gemischter 334.
Azoverbindungen, allgemeine Darstellungsweise 331.
Azoxyanisol 329.
Azoxybenzol 328, 329, 332, 335.

Badspannung 70.
Bäderanordnung für Galvanostegie und Galvanoplastik 247.
Baryumchlorat, Darstellung 385.
Basen, Dissoziationsgrad 84.
Benzhydrol 337.
Benzpinakolin 337.
Benzoësäure, Verhalten bei der Elektrolyse 482.
Benzophenon, el. Reduktion 318, 337.
Bernsteinsäure, Verhalten bei der Elektrolyse 483, 484.
Bewegung des Elektrolyten, Einfluß der B. auf den Verlauf von Elektrolysen 173.
Bezugselektroden 112, 115, 116.

Bleichlauge, Aktivierung von B. 375 — Chromatzusatz bei der Herstellung von B. 375 — Darstellung durch Elektrolyse von Chlornatriumlösung 373 u. ff. — Darstellung durch elektrolytisch erzeugtes Chlor 373, 409 — Herstellung mit dem Kellnerschen Apparat 376 — Herstellung mit dem Haas-Oettelschen Apparat 379 — Herstellung mit dem Schuckertschen Apparat 382 — Salz- u. Energieverbrauch bei der Herstellung von B. 374.
Blei, elektroanalytische Bestimmung 245 — geschmolzenes, als Kathode bei der Chloridelektrolyse 427.
Bleikathoden, Präparierung von B. 336.
Bleiraffination 284.
Bleisammler 141 — Abhängigkeit der EMK des B. von der Säurekonzentration 144 — Beziehung zwischen Gewicht u. Kapazität 153 — Einbau der Platten im B. 150 — Entlade- u. Ladekurve 145 — Formierung nach PLANTÉ 149, 152 — Formierung gepasteter Platten 150 — Großoberflächenplatte 152 — Herstellung mit gepasteten Platten 149 — innerer Widerstand 145 — Kapazität 146 — Klemmenspannung 145 — zulässige Lade- u. Entladestromstärke 151, 152 — Nutzeffekt 147 — Reinheitsgrad der Schwefelsäure für den B. 148 — Selbstentladung 147 — Sulfatierung 148 — Temperaturkoeffizient 144 — für Traktionszwecke 153 — Vorgänge bei der Entladung und Ladung 142.
Bleisuperoxyd als Anodenmaterial 226 — Darstellung aus Bleioxyd 443 — Darstellung aus Blei 295 — katalytische Wirkungen des B. bei el. Oxydationen 450, 467.
Bleiweiß, Darstellung 295.
Blei, Verhalten bei anodischer Polarisierung 214, 217, 220.
Brennstoffelemente 127, 140.
Brom, Einwirkung auf Alkalien 349, 351 — technische Gewinnung durch Elektrolyse 432.
Bromentladung an glattem Platin 345.
Bromoform 442.
Bromate, chemische Entstehung der B. 352 — Entstehung bei der Bromidelektrolyse 429 u. ff. — technische Darstellung der B. 432.
Brownesches Verfahren zur Aufarbeitung von Kupfernickellegierungen 288.
Bunsensches Element 137.
Buttersaures Kalium, Verhalten bei der Elektrolyse 482.

Calciumchlorat, Darstellung C. 385.
Carosche Säure 471, 475.
Cerisulfat 463.
Chemisches Gleichgewicht 54.
Chemische Ketten 128.
Chinhydron, Elektrodenpotentiale bei der Reduktion und Oxydation von C. 303.
Chlor, Einwirkung auf Alkalien 349, 351 — Herstellung von flüssigem C. 391 — Hydrolyse des C. 349.
Chloral 443.
o-Chloranilin 332.
p-Chloranilin 332.
Chloratbildung, anodische 35[…]
Chlorate, chemische Entstehun[…] 352 — Entstehung der C. durch[…]lyse 362 u. ff. — technische He[…] der C. 382 u. ff.
Chlorentladung an glattem Pl[…]
Chlorgewinnung 391 — nach de[…] Verfahren, s. dieses — nach d[…]phragmenverfahren, s. dieses […] dem Glockenverfahren, s. dieses […] dem Quecksilberverfahren, s. di[…]
Chlorierung organischer Verbi[…] 391, 440.
Chlorige Säure, Verhalten bei d[…]trolyse 490.
Chlorkalium, Reinheit u. Reinig[…] technischen C. 392.
Chlornatrium, Elektrolyse von g[…]zenem C. 427 — Reinheit u. R[…] des technischen C. 393.
Chlorpentan 486.
Chlorsäure, Entstehung der C. […] Elektrolyse der Salzsäure 387.
Chlorstickstoff 443.
Chrom, Abscheidung aus wässe[…]sung 195 — Verhalten bei an[…] Polarisierung 219.
Chromatzusatz zur Verhinder[…] Reduktion 316.
Chromgelb, Darstellung 295.
Chromosalze, Darstellung 319.
Chromsäureelement 137.
Chromsäure, Regeneration de[…]
Clarksches Element 10.
Compensationsverfahren na[…]GENDORFF 19, 97.
Coulomb 9.
Coulombzähler 23.
Coulometer 40.
Cyanalkalien, Verhalten bei de[…]lyse 234, 488.
Cyanate, Entstehung aus Cyan[…]
Cyanidlaugerei von Golderzen[…]

Dampfdruck von Lösungen 49[…]
Dampfkraft als Triebkraft für […]maschinen 33.
Daniellsche Ketten, allgemei[…]halten der D. 109.
n-Dekandikarbonsäure 484.
Depolarisatoren bei Elektrol[…] 299.
Depolarisatoren in galvanisc[…]menten 136, 137.
Dialyse 91.
Diaphragmen, alkalibeständig[…] Durchlässigkeit von D. 73 — el[…] Widerstand von D. 74 — Por[…] D. 73 — säurebeständige D. 7[…]
Diaphragmenapparat von Mc[…] zur Chloridelektrolyse 408 — D. […]genfluß von der Anode zur Kat[…] — D. von HARGREAVES & BIRD […]ridelektrolyse 408.

;menverfahren zur Herstel-
ı Chlor und Alkali 390, 394 —
ıngsart, Griesheimer Verfahren
Betrieb mit unangreifbaren Ano-
., 404 — Betrieb mit Kohlen-
.en 402 — Einfluß der Diffusion
Einfluß der Stromdichte 401 —
der Temperatur 401 — Eisen-
xydanoden 404 — Entwickelung
394 — Stromausbeute an Alkali
'. 395 u. ff., 400 — Stromausbeute
ır 401 — Reinheit des entstehen-
lors 403, 406 — Reinheit der er-
Alkalien 407 — Wirkung der
osmose beim D. 399 — Zement-
ıgmen 394, 405.
rizitätskonstante 90 — Werte
für einige Flüssigkeiten u. festen
91.
ın 48.
ınsvorgänge beim Diaphrag-
fahren 399 — D. an polarisierten
den 167.
ylmethan 337.
ıtionsgrad, Änderung des D.
andere Elektrolyte 55 — Ände-
.es D. mit der Temperatur 85 —
:lung des D. 54, 80. — D. ver-
ıner Verbindungsreihen 83 — D.
ıssers 85.
ıtionskonstante des Wassers

at 452, 470.
candikarbonsäure 484.
;chicht, elektrische 99.
ılengalvanometer nach DE-
'ARSONVAL 15.
ıleninstrumente 15.
ımaschine, Anordnung der D.
ı. für Galvanostegie und Galvano-
247 — Grundprinzip der D. 24 —
ıgsgrad der D. 31 — Wirkungs-
ler D. 26.

llungsgeschwindigkeit von
ionspotentialen 136.
-Element 10.
elektrolytische Herstellung von
E. 293 — passiver und aktiver Zu-
20 — Verhalten löslicher Anoden
214 — Wasserstoffgehalt des elek-
ch abgeschiedenen E. 200.
yduloxyd als Anodenmaterial
ı4.
mmler, Beziehung zwischen Ge-
ınd Kapazität 159 — Einrichtung
nach EDISON 153 — Entlade- u.
ırve des E. 158 — Nutzeffekt des
— Temperaturkoeffizient des E.
Vorgänge bei der Entladung und
; im E. 155.
ure Salze 297.
;che Doppelschicht 99.
;che Energie 1.
;ches Verhalten von Suspen-
88, 90.

Elektrischer Widerstand 4 — Messung des e. W. 21.
Elektrizität, materielle Natur der E. 52 — positive und negative 3 — statische 2 — strömende 2.
Elektrizitätsmenge 1, 4.
Elektrochemisches Äquivalent 39.
Elektrode 36.
Elektroden, Diffusionsvorgänge an polarisierten E. 167 — Polarisierung von E. 165 — Verarmungserscheinungen an polarisierten E. 167.
Elektrodenpotentiale, Bestimmung d. E. während Stromdurchganges 169 — Beziehungen der E. zur Stromdichte 168 — E. bei der Zersetzungsspannung 162.
Elektrolyse, allgemeiner Mechanismus der E. 69.
Elektrolyt 37.
Elektrolytgold, Reinheit des E. 280.
Elektrolytische Dissoziation 54.
Elektrolytischer Lösungsdruck 99. — das Maß der freien, chemischen Energie 120.
Elektrolytische Oxydation 444.
Elektrolytische Potentiale 116.
Elektrolytische Reduktion 298.
Elektrolytische Vorgänge, Geschwindigkeit von e. V. 170.
Elektrolytkupfer, Reinheit des E. 273.
Elektrolytnickel, Reinheit des E. 289.
Elektromotorische Kraft 6 — Bestimmung der EMK 19, 97.
Elektronen 52.
Elektroosmose 87 — Anwendung der E. in der Gerberei 96 — E. beim Diaphragmenverfahren 399 — Theorie der E. 89.
Element, Bunsensches 137 — Chromsäure- 138 — Grovesches 137 — Kupron- 138 — Leclanché- 139 — Meidingersches 110.
Elmoresches Verfahren 263.
Energieausbeute 70.
Erdalkalisalze, Dissoziationsgrad 83.
Erg 11.
Essigsaure Salze, Verhalten bei der Elektrolyse, s. Kaliumacetat 477.
Estersäuren, Verhalten der Kaliumsalze der E. bei der Elektrolyse 483.

Fällung eines Metalles durch ein anderes 118, 248.
Faradaysches Gesetz 36, 47, 53.
Ferricyankalium 466.
Ferrosalze, Darstellung 319 — elektromotorisches Verhalten der F. 128.
Flüssigkeitsketten 105.
Fluor, Darstellung 359 — Verhalten gegen Wasser 348.
Formierung des Bleisammlers nach PLANTÉ 149 — der Großoberflächenplatte im Bleisammler 152 — der gepasteten Platten des Bleisammlers 150.
Freie Energie 120.

Galvanische Elemente, Beziehung der EMK der g. E. zur Wärmetönung ihrer chemischen Vorgänge 121 — chemische Vorgänge in g. E. 101, 120, 122 — EMK der g. E. 101 — osmotische Theorie der g. E. nach NERNST 98 u. ff. — Natur der g. E. 97 — von g. E. gelieferte Stromstärke in Beziehung zur Geschwindigkeit ihrer chemischen Vorgänge 136 — Temperaturkoeffizient 121.
Galvanische Metallniederschläge, Porosität der g. M. 250.
Galvanisieren durch Eintauchen 248.
Galvanoplastik 246, 256 — Arbeitsweise bei der G. 261.
Galvanostegie 245, 247.
Gasanalytische Verfolgung von Elektrolysen 42.
Gasadsorbtion an Elektroden 188.
Gasgesetze 48, 49.
Gasketten 125.
Gaskonstante 48.
Gaskraftmaschine zum Antrieb von Dynamomaschinen 33.
Gefällsdraht 8.
Gefrierpunkt von Lösungen 49.
Gefrierpunktserniedrigung durch Elektrolyte 51.
Gepastete Platten im Bleisammler 149.
Gerberei, elektrische 96.
Geschwindigkeit elektrischer Vorgänge 170.
Gießbarmachen des Tons 94.
Gleichgewicht, chemisches 54.
Gleichgewichtskonstante 55.
Glockenverfahren zur Herstellung von Chlor u. Alkali 390, 409 — erreichbare Alkalikonzentration 415 — Ausführung 416, 417 — Badspannung 416 — Einfluß des Anodenmaterials 412, 418 — Entstehung der Grenzschicht 411 — Stromdichte 415 — Stromausbeute 412, 417 — Temperatur 416.
Glutarsäure, Verhalten bei der Elektrolyse 484.
Gold, galvanische Überzüge von G. 254 — Verhalten bei anodischer Polarisierung 216, 223, 277, 278.
Goldabscheidung aus Platinlösungen 280.
Goldgewinnung aus Cyanidlösungen 281.
Goldraffination, Anodenschlamm bei der G. 279, 280 — Ausführung der G. 280 — Stromausbeute bei der G. 279 — Stromdichte bei der G. 277 — Verhalten von Goldanoden bei der G. 277, 278.
Graphitanoden, Chemisches Verhalten der G. 230 — Herstellung von G. 229.
Griesheimer Verfahren 405.
Grovesches Element 137.
Gülchersche Thermosäule 24.

Haas-Oettelscher Apparat zur Herstellung von Bleichlauge 379.
Halbdurchlässige Membran 48.
Halogene, elektromotorisches Verhalten der H. 123 — Löslichkeit der H. in Halogenidlösungen 342 — Löslic
H. in Wasser 341 — Potentiale (
— quantitative Bestimmung u. '
der H. durch Elektrolyse 436
umkehrbare el. Abscheidung d(
Halogenate, chemische Entstel
H. 351.
Halogenatbildung, Möglichke
rer H. bei der Elektrolyse 357
sekundäre H. bei der Elektro
435.
Halogensauerstoffverbindun
Reduktion der H. 359.
Halogenwasserstoffsäuren,
setzungsspannungen der H. 436
Harnsäure, el. Reduktion der H
HERMITEs Verfahren zur Elektro
Meerwasser 375.
n-Hexadekandikarbonsäure
Hintereinanderschaltung 8.
Hitzdrahtinstrumente 16.
HÖPFNERs Verfahren zur Aufarbei
Kupfernickellegierungen 287
Kupfergewinnung 274 — der
winnung 293.
Hydrazobenzol 314, 330, 331, {
Hydrazone, el. Reduktion der l
Hydrazoverbindungen, allgem
stellungsweise der H. 331.
Hydrierung ungesättigter Säure
Hydrogel 92.
Hydrolyse des Chlors 349.
Hydrosol 92.
Hydrosulfite, Darstellung 322.
Hydrouracil 338.
Hydroxyde, Darstellung aus
Anoden 295 — Entstehung vo
der Kathode 196.
Hydroxylamin, Darstellung 32·
Hypobromite, Entstehung bei
midelektrolyse 428 — Hydrolys
351 — primäre el. Oxydation de
431.
Hypochlorite, Höchstwerte der
tration der H. bei der Elektro
381 — Hydrolyse der H. 351 —
keit der primären el. Bildung de
358 — Verhalten bei der Elektr
— Zersetzungsspannung der H.
Hypohalogenite, Entstehung d
— Entstehung der H. durch El
355 — Sauerstoffentwicklung de
375.
Hypojodite, Entstehung der H
Jodidelektrolyse 435 — Hydroly:
351.
Hyponitrite, Entstehung bei de
duktion der Nitrite 325.

Indium, elektrolytische Abscheic
Ionen 45, 53 — Erkennung der
I. eines Salzes 65 — isomere I
lung von I. 300, 444, 460 — unal
Wanderung der I. 79 — Vorha
freier I. 47 — Wanderungsgesc
keit der I. 59, 61.
Ionenprodukt des Wassers 86.

mwandlung von Ionen 300, 444,

alkohol 337.
.amin 339.
irkung auf Alkalien 351 — Elek-
tentiale bei der Reduktion u.
lung von J. 303 — quantitative
ung neben Brom u. Chlor 439.
hemische Entstehung der J. 352
tellung der J. 436 — Entstehung
ei der Jodidelektrolyse 435.
n 440.

es Gesetz 12.
m, elektroanalytische Bestim-
233, 236, 243.
m-Element 10.
mraffination 294.
mchlorid, Dissoiationsgrad 84.
ge, Konzentrierung bei der Elektro-
it Diaphragma 66.
acetat, Elektrolyse des K. 477 —
des Anodenmaterials auf die
lyse des K. 479 — Einfluß des
if die Elektrolyse des K. 478 —
lyse in Gegenwart fremder Neu-
e 480.
bichromat, Darstellung aus Ka-
romat durch Elektrolyse 66.
chlorat, Darstellung 384.
chlorid, Elektrolyse des K. s.
gewinnung und Chlorgewinnung —
it und Reinigung des technischen

salze der Estersäuren, Verhalten
r Elektrolyse 483.
lelektrode 112.
, Beziehung der K. zum Joule 11.
ät galvanischer Elemente 43.
relektrometer 98.
saures Kalium, Verhalten bei
ektrolyse 482.
atoren 135.
ische Wirkungen des Anoden-
als 450 — des Kathodenmaterials
9 — im Elektrolyten gelöster Stoffe
ydationen 456.
orese 87.
en 45.
e 36.
enauflockerung 198.
enmaterial, katalytische Wir-
n des K. 308, 309.
lenzerstäubung 198.
lische Metallniederschläge,
eitung an Flüssigkeitsoberflächen
- Beschaffenheit der k. M. bei ver-
ener Stromdichte 201 — Einfluß
olloïden 203 — aus Komplexsalz-
gen 202, 249 — Kristallisation der
201.
rscher Apparat zur Herstellung
leichlauge 376.
rsche Schaltung beim Queck-
erfahren 424.
, el. Reduktion der K. 336.

Kilowatt 11.
Klemmenspannung 7.
Knallgascoulometer 41.
Kobalt, elektroanalytische Bestimmung 242 — elektrolyt. Herstellung 294.
Kobaltisalze 463.
Koffeïn, el. Reduktion des K. 315, 338.
Kohlenanoden, Angreifbarkeit bei anodischer Polarisierung 228 — Bestimmung der Haltbarkeit der K. bei der Chloridelektrolyse 371 — Herstellung der K. 227 — Verhalten bei der Chloridelektrolyse 369, 388.
Kohlrausch'sche Gesetze 78.
Kollektor 27.
Kolloïdale Lösungen 91.
Kolloïde, Beständigkeit 92 — Elektrisches Verhalten der K. 91 — Fällbarkeit der K. durch Elektrolyte 92 — Fällbarkeit der K. durch Radiumstrahlen 93 — Gegenseitige Fällung der K. 93 — physiologische Bedeutung der K. 94.
Kommutator 27.
Komplexe Ionen, Gleichgewicht in Lösung 58.
Komplexsalze, Einfluß der K. auf das Verhalten löslicher Anoden 217 — Einfluß auf die Form der Metallniederschläge 202, 249 — Ionenkonzentration in Lösungen der K. 107 — Metallabscheidung aus den Lösungen der K. 170, 172 — Metallpotentiale gegen Lösungen der K. 107, 117 — Verhalten bei quantitativen Metallabscheidungen 234.
Konstantan 5.
Konzentrationsketten 104.
Korksäure 484.
Kupfer, Abscheidung von K. an der Anode 216, 260 — elektroanalytische Bestimmung 241 — galvanische Überzüge von K. 252 — Verhalten bei anodischer Polarisierung 216, 218, 260.
Kupferanoden, Verunreinigungen technischer 265.
Kupfercoulometer 41 — Theorie der Fehler des K. 259.
Kupferchlorürlösung, Elektrolyse von K. 274, 288.
Kupfergewinnung mit unlöslichen Anoden 274, 275.
Kupfernickelspeise bzw. -legierung, Aufarbeitung 287.
Kupferniederschläge, Struktur d. K. 259.
Kupferoxydul, Entstehung bei der Elektrolyse von Kupfersulfat 257.
Kupferraffination, Anodenschlamm bei der K. 265, 267, 273 — Badtemperatur und Badspannung 269 — Bäderanordnung und Schaltung 270, 271 — Elektrolyt 268 — Grundzüge der K. 265 — Strom- und Energieausbeute 271, 272 — Stromdichte 269 — Veränderungen des Elektrolyten 269, 270 — Verhalten der Anodenbestandteile 266, 267.
Kupferrohre, Herstellung nahtloser 263.
Kupfersulfatlösungen, Theorie der Elektrolyse von K. 256.

Kuprosulfat, Entstehung an der Kathode 256, 321 — in Kupfersulfatlösungen 216.
Kupron-Element 138.
Kupfer-Zink-Akkumulator 141.

Leclanché-Element 139.
Legierungen, anodisches Verhalten von L. 207 — Bildung von L. mit der Kathode 197 — elektrolytische Abscheidung von L. 199 — elektromotorisches Verhalten der L. 208 — Entstehung von L. bei niederer Temperatur 248 — Struktur der L. 207.
Leiter erster Klasse 37 — zweiter Klasse 37.
Leitvermögen, Abhängigkeit des Äquivalent- L. von der Konzentration 78 — Abhängigkeit des spezifischen L. von der Konzentration 76 — Äquivalent-L. 77 — Bestimmung des L. 75 — Einheit des L. 75 — Grenzwerte des Äquivalent-L. 79, 81 — Regelmäßigkeiten des L. für verschiedene Salzreihen 83 — spezifisches L. 74 — spezifisches L. von Chlorkaliumlösungen 76 — spezifisches L. des Wassers 85 — Temperaturkoeffizient des L. 84.
Lithiumchlorat, Darstellung 385.
Löslichkeitsprodukt 57.
Lösungsdruck, elektrolytischer 99.

Magnetisches Feld 13.
Malonsäure, Verhalten bei der Elektrolyse 483, 484.
Malonsäureester, Verhalten der Natriumverbindung des M. bei der Elektrolyse 487.
Mangan, Abscheidung aus wässeriger Lösung 196 — Verhalten bei anodischer Polarisierung 220.
Manganin 5.
Manganisalze 462.
Mangansuperoxyd, Entstehung des M. an der Anode 245, 462.
Marchese-Verfahren 264.
Massenwirkungsgesetz 54.
Meerwasser, Elektrolyse 375.
Meidingersches Element 110.
Metalloberflächen, Reinigung der M. für die Galvanostegie 247.
Metallometrische Wage 250.
Metallpotentiale gegen Lösungen einfacher Metallsalze 116 — gegen Lösungen komplexer Metallsalze 107, 117.
Metallverbindungen, Fällung von M. aus wässeriger Lösung 248 — Isolierung der M. 209 — Natur der M. 209.
Methylalkohol, Entstehung aus Acetat 478 — Verhalten bei der Oxydation 478, 492.
Mittelleiter 45 — Benutzung bei der Herstellung von Bleichlauge 377 — Benutzung bei der Kupferraffination 271.
Molybdän, Darstellung von Salzen des dreiwertigen M. 320.
Multiplensystem 270.

Natriumchlorat, Darstellung :
Natriumchlorid, Elektrolyse s. Alkaligewinnung und Chlorge — Reinheit und Reinigung c nischen N. 393.
Nebeneinanderschaltung 9.
Nebenschlußmaschine 28.
Nernst-Lampe 38.
Nernstsche Formel für Poi von Elektroden 103, 164.
Neutron 52.
Nickel, elektroanalytische Bes 233, 235, 242 — galvanische l von N. 251 — technische Trenn Kupfer 287 — Verhalten bei ar Polarisierung 221, 223, 252.
Nickelgalvanos 262.
Nickelraffination 286.
Nitraniline, Verhalten bei dei duktion 333.
Nitrate, el. Reduktion 308, 32 Reduktion zu Nitriten 325.
Nitrite, Darstellung durch el. R 325 — el. Reduktion der N. 32
Nitrobenzol, el. Reduktion 306, 312, 326.
Nitrobenzophenon, Verhalten el. Reduktion 335.
p-Nitrobenzylalkohol 493.
Nitrophenole, Verhalten bei Reduktion 334.
Nitrosobenzol 312, 326.
Nitroverbindungen, allgemein ma der el. Reduktion von N. 331 el. Reduktion aromatischer N.
Normalelektroden 112, 115, 1
Normalelemente 10, 110.
Normalkalomelelektrode 112
Normalwasserstoffelektrode

Ohm 9.
Ohmsches Gesetz 4.
Ökonomie elektrolytischer zesse 70.
Osmotischer Druck 48 — Ges o. D. 48, 49.
Ostwaldsches Verdünnungsg
Oxalsäure und ihre Salze, V bei der Elektrolyse 449, 451, 4
Oxime, el. Reduktion 339.
Oxydation durch Elektrolyse Einfluß des Anodenmaterials 44 fluß der Stromdichte 454 — Ein Temperatur 453 — katalytische E nigung 450, 456 — Potentialst durch indifferente Anionen 457.
Oxydationsmittel, Potentiale 128 u. ff.
α-Oxysäuren, Verhalten bei d trolyse 484.
β-Oxysäuren, Verhalten bei d trolyse 485.
Ozon, Entstehung an der Anod Potential 127.

Palladiumwasserstoff 200.
Passiver Zustand 205, 218 — be 219 — bei Eisen 220 — bei Ni

— bei Platin 221 — Be-
es p. Z. durch Wechselstrom

490.
›5, 489.
at 476.
ıat 465.
ł73, 475.
ke, Beziehung zum Joule 11.
ı 332.
hydroxylamin 327.
ische Wirkungen des Stro-

ure, Verhalten bei der Elek-
ł4.
ydrat 337.
340.
erhalten bei anodischer Pola-
221, 222.
›n von Elektroden 76.
es Platin, umkehrbare Ab-
g der Halogene an p. P. 344 —
fentwicklung an p. P. 186, 190
ːydation an p. P. 452.
lium, Scheidung mit Hilfe von

liumanoden, 225, 226.
lorwasserstoffsäure 295.
lfat 295.
1, 4.
e, elektrochemischer Vorgänge,
OFFS allgemeine Formel 134 —
tische 116 — der Alkaliamal-
9 — von Elektroden 100 — von
›n, Nernstsche Formel 103 —
troden, Vorzeichen 100 — der
› 125 — isomerer Umwandlungen
n 131 — der Metalle 116, 117
Reduktions- oder Oxydations-
28 u. ff. — des Ozons 127 — des
ffs 126 — sauerstoffabgebender
nsmittel 135 — von Superoxyd-
›n 132 — des Wasserstoffs 126.
steigerung durch Anionen bei
ationen 457.
werte, Zählung der P. 114.
ver und negativer 3.
ionsspannung 160 — von Al-
idlösungen 377 — Bestimmung
1 — Beziehung der P. zur Strom-
68 — Steigerung durch Gasent-
g 187.
rung von Elektroden 165.
nzpapier 3.
sation von Anionen 446, 468.
emente 437.
lektrolytisch erzeugte
39.
elektrolytische Halogenat-
g, Möglichkeit 357, 435.
Wasserzersetzung 178, 199,

aures Kalium, Verhalten bei
trolyse 482.
8.
el. Hydrierung 340 — Verhalten
el. Oxydation 447.

Quadrantelektrometer 18.
Quantitative Metallabscheidung, Bedingungen für qu. M. 231.
Quantitative Metallbestimmungen, Ausführung der qu. M. 238.
Quantitative Metalltrennungen, Theorie der qu. M. 236.
Quecksilber, elektroanalytische Bestimmung 242.
Quecksilberchlorid, Dissoziationsgrad 84.
Quecksilberverfahren zur Gewinnung von Chlor und Alkali 390, 418 — Apparat von CASTNER 422 — Apparat von RHODIN 425 — Apparat von SOLVAY & Co. 421 — Badspannung 421, 423, 424 — Kellnersche Schaltung 424 — Reinheit des erhaltenen Alkalihydrats 423 — Quecksilberbedarf 426 — mit dünner Quecksilberschicht 427 — Stromausbeute 420, 423 — Stromdichte 419, 420 — Temperatur 419.

Reaktionsgeschwindigkeit 135 — bei el. Reduktionen 302 — bei el. Oxydationen 446 — in galvanischen Elementen 44 — Beziehung zur Stromstärke galvanischer Elemente 136.
Reaktionswiderstand 171.
Reduktion, elektrolytische 298 — allgemeine Anordnung bei der Ausführung 318 — Auftreten von Wasserstoff 313, 314 — Einfluß der Stromdichte 313 — Einfluß der Temperatur 310 — Einfluß sekundärer Vorgänge 317 — stufenweise 311 — Theorie umkehrbarer elektrolytischer 307 — Theorie nicht umkehrbarer elektrolytischer 305 — Verhinderung der R. durch Diaphragmen 315 — Verhinderung der R. bei Gegenwart von Chromat 316.
Reduktionsmittel, Potentiale 128 u. ff.
Reststrom 175.
Rheostat 22.
Ringanker 26.

Saitengalvanometer 16.
Salpetersäure, el. Reduktion der S. zu Ammoniak 323 — el. Reduktion zu Hydroxylamin 324 — quantitative Bestimmung der S. durch Elektroanalyse 323.
Salpetersaure Salze s. Nitrate.
Salzsäure, Elektrolyse 387 — Entstehung der S. bei der el. Darstellung von Chlor 386 — Zersetzungsspannung 387.
Sauerstoff, Potential 126 — technische Darstellung 191 — Überspannung 184.
Sauerstoffüberträger, durch Elektrolyse regenerierbare 455.
Säurealkalikette 108.
Säuren, Dissoziationsgrad 84.
Schaltung der Bäder 32, 43 — von Elementen 8.
Schnellgalvanoplastik 262.
Schuckertscher Apparat zur Herstellung von Bleichlauge 382.

rs allgemeine Formel für
: elektrochemischer Vorgänge

gserscheinungen an polari-
lektroden 167.
ng 254.
·ung 252.
igung 253.
ung 251.
ung 253.
ng 262.
ig 255.

er 40.
r (Spannungsmesser) 18.

ingsgeschwindigkeit der
, 61 — von Ionen in cm/sec. 82
Ionen in reziproken Ohm 80.
:aft als Triebkraft für Dynamo-
en 33.
off, Auftreten von W. bei elek-
hen Reduktionen 313, 314 —
1 126 — technische Darstellung
! — Überspannung 181 — Wir-
on naszierendem W. 299:
:offentwickelung durch Me-
) — Einfluß der W. auf Metall-
lung 195 — reversibele W. 183.
:offsauerstoffkette 126, 127.
:offsuperoxyd, Entstehung an
hode 180 — Verhalten an der
191.
ersetzung, primäre 178, 199,
sekundäre 179, 198, 460.

Wattstunde 10.
Wattstundenzähler 23.
Wechselstrom, Aufhebung des passiven Zustandes durch W. 221 — Elektrolyse mittels W. 170 — Gleichrichter für W, 225.
Westonsches Element 10.
Weißblechabfälle, Entzinnung 283.
Wheatstonesche Brückenkombination 21.
Widerstand, äußerer 4 — elektrischer W. von Elektrolyten 69, 72 — innerer von Stromquellen 4, 7.
WiderstandskapazitätvonWiderstandsgefäßen 76.

Xanthin, el. Reduktion 338.

Zählung der Potentialwerte 114.
Zehntelnormalkalomelektrode 113.
Zementdiaphragmen 394, 405.
Zersetzungsspannung 161 — Bestimmung 161 — der Alkalihalogenide 438 — Elektodenpotentiale bei der Z. 162 — der Halogenwasserstoffsäuren 436 — des Wassers 177.
Zink, elektroanalytische Bestimmung 234, 243 — galvanische Überzüge von Z. 255.
Zinkchlorid, Dissoziationsgrad 84.
Zinkgewinnung durch Elektrolyse, Ökonomie 289 — aus Chloridlösung 293 — aus Sulfatlösung 292.
Zinkraffination 292.
Zinkschwamm 290.
Zinn, elektroanalytische Bestimmung 244 — Gewinnung aus Weißblechabfällen 282.

Spamersche Buchdruckerei in Leipzig.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in **Leipzig.**

…BAUM, GEORG W. A., Monographien aus der Geschichte der Chemie. VI. Heft. Christian …rich Schönbein. 1799—1868. Ein Blatt zur Geschichte des 19. Jahrh. 2. Teil v. …f. Dr. Georg W. A. Kahlbaum und Ed. Schaer. [XXI, 278 Seiten.] 1901. M. 8.—, geb. M. 9.30

… Heft. **Jakob Berzelius. Selbstbiographische Aufzeichnungen.** Herausgegeben im Auf…ge der Königlich Schwedischen Akademie der Wissenschaften von H. G. Söder…aum. Nach der wörtlichen Übersetzung von Emilie Wöhler bearbeitet von …eorg W. A. Kahlbaum. — **Amedeo Avogadro und die Molekulartheorie** von Icilio …uareschi. Deutsch v. Dr. Otto Merckens. [XIV, 194 S.] 1903. M. 6.—, geb. M. 7.20

Zeitschrift für angewandte Chemie: Die selbstbiographischen Aufzeichnungen von Berzelius sind …chtiges Dokument zur Geschichte der Chemie. Man erhält hieraus nicht nur einen ausgezeichneten …ck in das Ringen des mittellosen Studenten um das tägliche Brot, sondern erfährt auch Näheres …die Berührung des berühmten Forschers mit hervorragenden Zeitgenossen wie Davy und Goethe. …e Schrift von Guareschi hebt gegenüber manchen Verkleinerungsversuchen in alter und neuerer …den Anteil Avogadros an der Begründung der Molekulartheorie hervor und enthält auch sonst …nswerte Mitteilungen über diesen zwar viel genannten, aber wenig bekannten Naturforscher.

…I. Heft. **Justus von Liebig** und **Friedrich Mohr in ihren Briefen von 1834—1870.** Ein …eitbild. Herausgegeben und mit Glossen, Hinweisen und Erläuterungen versehen …n Gemeinschaft mit Otto Merckens und W. J. Baragiola von Georg W. A. …ahlbaum. [LIII, 274 S. mit 2 Porträts.] 1904 . . . . . . M. 8.—, geb. M. 9.30

Der hochinteressante Briefwechsel, der sich über einen für die Entwickelung der Chemie überaus …samen Zeitraum von 30 Jahren erstreckt, lehrt uns den Menschen Liebig von einer ganz neuen … kennen. Sein Verhältnis zu Mohr ist ein ganz anderes wie zu Berzelius, Wöhler oder Schön… und damit auch der Tenor seiner Briefe. Während aber Liebig sich zur Ruhe und Reife des …eisen durchringt, durchflutet seinen Partner, den wir als eminent gescheiten Kopf, den Liebig …höchste schätzt, kennen lernen, bis in das Greisenalter das Feuer kampfesfroher Jugend.

…ER, Ernst von, Aus Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahren. Ein Gedenkblatt zu seinem …00. Geburtstage. [16 Seiten mit Jugendbildnis.] 1903 . . . . M. —.60

…LI, Dr. ROBERT, Die Synthese der Azofarbstoffe auf Grund eines symbolischen Systems …nter Berücksichtigung der Deutschen Patentschriften Nr. 1—140000 der Klassen 8, …2 u. 22, desgl. anderer Quellen. [XXVIII, 528 S.] 1904. M. 30.—, geb. M. 32.—

Das Werk ist mit der Absicht geschrieben, denjenigen, welche sich mit der Synthese von Azo…n beschäftigen wollen, ein wissenschaftlicher und technischer Ratgeber zu sein. Das Werk soll es …diesen ermöglichen, sich über dasjenige in kurzer Zeit zu orientieren, was bis jetzt auf dem Gebiete …azofarbstoffabrikation erreicht ist.

Ztschr. f. angew. Chemie: . . . es verdient der bewunderswürdige Fleiß, mit dem das ungeheure …ial nach den vom Verf. bevorzugten Gesichtspunkten geordnet wurde, in hohem Maße Aner…ung. . . . Das Paulische Buch wird denjenigen, die mit den Azostoffen und ihrer Darstellung … etwas vertrauter sind und sich deshalb vor einem eingehenden Studium des Paulischen Systems … scheuen, insbesondere also für alle Farbenchemiker, als Nachschlagewerk in dem vom Verf. …hten Sinne sicherlich nicht ohne Wert und Nutzen sein. Bucherer.

…TTNER—RICHTER, Die Probierkunst mit dem Lötrohre oder vollständige Anleitg. zu …ualitativ. u. quantitativ. Lötrohr-Untersuchungen. 6. Auflage gänzlich umgearbeit. … Prof. Dr. Kolbeck. [XVI, 488 Seit. mit 72 Abbild.] 1897. M. 10.—, geb. M. 11.—

Chem. Ind. Das vorliegende Buch ist für jeden Chemiker, der in der Praxis mit Mineraluntersuchungen zu tun hat, ein ganz vorzügliches Lehr- und Nachschlagebuch, das bei sachgemäßer Befolgung …gegebenen Anleitung ein erfolgreiches Arbeiten gewährleistet.

…GENDORFF'S J. C., Biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten …Wissenschaften, enthaltend Nachweisungen über Lebensverhältnisse und Leistungen …von Mathematikern, Astronomen, Physikern, Chemikern usw. aller Völker und …eiten. 4 Bände (bis 1904 fortgeführt) M. 157.—, in 4 Halbfranzbänden M. 171.—

Über den Nutzen des Werkes ist kaum etwas hinzuzufügen nötig. Nicht nur wer in einer der …en Wissenschaften selbst arbeitet, sondern auch wer sich historisch orientieren will, wird es als …unentbehrliches Hilfsmittel schätzen.

…SAY, SIR WILLIAM, Einige Betrachtungen über das periodische System der chemischen …emente. Vortrag, gehalten auf der 75. Versammlung deutscher Naturforscher und …rzte zu Kassel. [29 Seiten und 1 Abbildung.] 1903 . . . . M. 1.—

Zeitschr. f. phys. Chemie: Wie bekannt, hat Ramsay der großen Zahl seiner fundamentalen Ent…ungen eine höchst unerwartete neue hinzugefügt: die fortdauernde Bildung von Helium aus …um. Man wird daher mit dem lebhaftesten Interesse in diesem Vortrage das Nähere hierüber, … über die allgemeinen Betrachtungen entnehmen, welche diese Tatsache bei dem geistvollen eng…en Forscher ausgelöst hat.

…TGER, H., Kurzes Lehrbuch der Nahrungsmittel-Chemie. 2. vermehrte und verbesserte …uflage. [XVI, 698 Seiten mit 21 Abbildungen.] 1903 . . . M. 11.—, geb. M. 12.20

Zeitschr. für Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenkunde, Wien: Das Buch bietet mehr als sein Titel besagt. …ringt nämlich in einem selbständigen Abschnitte die wichtigsten physiologischen Grundsätze der …rung in Verbindung mit kurzen Angaben aus der Anatomie der vegetativen Organe des Menschen, …gewissermaßen die Basis, auf welcher eine rationelle Lehre über Nahrungsmittel aufgebaut werden … . . Das Buch ist sowohl nach Inhalt als auch nach der Anlage und der einfachen klaren, stilistisch …ssen und pragmatischen Schreibweise eine außerordentlich tüchtige, mit Fleiß und Sachkenntnis ver…

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in **Leipzig.**

SCHLOEMILCHS Handbuch der Mathematik. 2. Auflage. Herausgegeben von R. Henke und Dr. R. Heger. 3 Bände. [Mit vielen Abbildungen im Text und auf Tafeln.] 1904 . . . . à M. 20.—, geb.

I. Band. Elementarmathematik. — II. Band. Höhere Mathematik. I. Teil. — III. Band. Höhere Mathematik. II. Teil.

Das vorliegende Handbuch soll den Leser so weit führen, daß er eine ganze Reihe von werken über Astronomie, Mechanik, Physik und Ingenieurwissenschaft lesen und sich mühelos helfen kann. Es dürfte somit hauptsächlich für Studierende an technischen Hochschulen, für höheren Schulen und die breiteren Kreise aller derjenigen in Betracht kommen, die nur die der Mathematik erlernen wollen.

Zeitschrift für Elektrochemie: Die Mathematik wird von Jahr zu Jahr mehr notwendiger für den Chemiker. Man braucht nur in die chemischen Zeitschriften von heutzutage einen werfen, um sich davon zu überzeugen, auch in Zeitschriften, in denen man vor Jahren vergeblich einer mathematischen Formel gesucht hätte. Ein noch viel notwendigeres Erfordernis ist die matik für den Elektrochemiker, der sich auf dem Nachbargebiet, der Physik, auf dem laufenden will. Die naturwissenschaftliche Welt ist den Herausgebern zu größtem Danke verpflichtet, daß sie schon lange aus dem Buchhandel verschwundene Buch wieder zugänglich gemacht haben. Der wissenschaftler wird in dem Buche ausnahmslos alles finden, was er an Mathematik bedarf.

SODDY, FREDERICK, Dozent der physikalischen Chemie und Radioaktivität in Gl **Die Radioaktivität** in elementarer Weise vom Standpunkte der Desaggregations aus dargestellt. Unter Mitwirkung von Dr. L. F. Guttmann, übersetzt von G. Siebert. [XII, 216 S. mit 38 Abbildungen.] 1904 . . . . M. 5.60, geb.

Der Verfasser hat hier eine zusammenhängende Darstellung der bemerkenswerten Untersuchungen gegeben, welche Becquerel's bekannte Entdeckung zur Folge hatte. Das Buch ist bestimmt, Studierenden und solchen, die sich im allgemeinen für den Gegenstand interessieren, Hauptargumente und die wichtigsten experimentellen Daten vorzuführen, durch welche man die erzielt hat, es dient auch als Einleitung für das Studium ausführlicherer Werke sowie der abhandlungen von Curie, Rutherford usw.

SODDY, FREDERICK, Die Entwickelung der Materie enthüllt durch die Radioaktivität. Vorlesung, gehalten am 23. Februar 1904 in der Literary and Philosophical in Manchester. Autorisierte Übersetzung von Prof. G. Siebert. [64 Seit.] 1904.

SPAETH, EDUARD, Die chemische und mikroskopische Untersuchung des Harnes. Ein buch zum Gebrauche für Ärzte, Apotheker, Chemiker und Studierende. bearbeitete Aufl. [XX, 532 S. mit 75 in den Text gedruckten Abb. u. Spektraltafel.] 1903 . . . . M. 10.—, geb.

Pharmazeutische Zeitung: Lange Zeit hat die Anleitung zur Analyse des Harns von Neubauer und Vogel in der Wertschätzung unserer Leser die erste Stelle eingenommen. Das schöne im Laufe der Jahre Konkurrenz erhalten und dürfte durch die heute vorliegende zweite Aufl. Spaethschen Buches nunmehr zu ersetzen sein, zumal das letztere nach jeder Richtung hin und verbessert worden ist. Das Buch gibt in ganz vorzüglicher Weise Auskunft über alle und wissenschaftlichen Fragen der Harnuntersuchung im weitesten Sinne des Wortes.

TAMMANN, GUSTAV, Kristallisieren und Schmelzen. Ein Beitrag zur Lehre der Änderungen des Aggregatzustandes. 8°. [X, 348 S. mit 88 Abbild.] 1903. M. 8.—, geb.

Zeitschrift für Elektrochemie: Veröffentlichte und unveröffentlichte Früchte siebenjähriger mentaller Arbeiten vereint das vorliegende Werk mit neuen originalen Gedanken zu einem Gesamtbild. Es handelt namentlich von dem Studium eines Parameters beim Übergang der Aggregatzustände, dessen Effekt im gewöhnlichen Leben wenig beachtet wird, nämlich des Druckes, in bedeutsamem Maße nur unter Aufwand großer Experimentierkunst variierbar ist. Derartige suchungen haben den Verfasser zu einer neuen Anschauung über die Form der Gleichgewichts geführt, welche den Übergang von kristallisierten (anisotropen) in isotrope (flüssige oder amorphe) Körper darstellen.

THOMSEN, JULIUS (Kopenhagen), Thermochemische Untersuchungen. 4 Bände. 8°.

I. Band. Neutralisation und verwandte Phänomene. 8°. [XII, 450 Seiten, 3 lith. Tafeln] 1882 . . . .

II. Band. Metalloide. 8°. [XIV, 506 S. mit 1 lith. Tafel.] 1882 . . .

III. Band. Wässrige Lösung und Hydratbildung. Metalle. 8°. [XVI, 576 6 lith. Tafeln.] 1883 . . . .

IV. Organische Verbindungen. Mit Hauptregister über alle vier Bände. 429 S. mit 1 lith. Tafel.] 1886 . . . .

Biedermanns chem.-techn. Jahrbuch: In diesem großen Werke hat einer der exaktesten reichsten Forscher die Früchte seines mehr als 30 jährigen Schaffens niedergelegt. Was diese abgesehen von ihrem tatsächlichen Wert an sich, besonders wichtig macht, ist, daß sie nach einem mäßigen System nach denselben Methoden, in denselben Apparaten ausgeführt, und daß Fundamentalgrößen von demselben Experimentator bestimmt worden sind. Sie erstrecken sich das ganze Gebiet der Chemie.

WAGNER, JULIUS, Über den Anfangsunterricht in der Chemie. [37 S.] 1903 . . .

Das vielumstrittene und moderne Thema findet hier von einem berufenen Vertreter gehende und geistreiche Besprechung. Die Broschüre ist für alle Chemiker von Interesse.

ZEITSCHRIFT für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie, begr. von E. Englisch und K. Schaum unter Mitwirkung von H. Kayser, gegeben von K. Schaum. Jährlich 12 Hefte . . . .

Die Zeitschrift ist nicht nur eine Sammelstelle für alle Arbeiten auf wissenschaftlich graphischem Gebiete, sei es daß diese die Aufklärung photographischer Vorgänge bezwecken, sei es, daß sie die Anwendungen der Photographie in Wissenschaft und Technik sondern wendet ihr Interesse allem zu, was mit der Physik und Chemie der Strahlung schluß der Elektronenlehre zusammenhängt, und zieht ganz besonders die Spektralanalyse Bereich ihrer Betrachtungen. 1905 erscheint Band III.

HANDBUCH DER
NGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE
HERAUSGEGEBEN VON
PROF. DR. G. BREDIG

BAND II

309223

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE
MINERALOGIE

VON

DR. C. DOELTER
PROFESSOR DER MINERALOGIE AN DER UNIVERSITÄT GRAZ

MIT 66 ABBILDUNGEN IM TEXT

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in **Leipzi**

BERTHELOT, M., Praktische Anleitung zur Ausführung thermochemischer Messungen. Ü
von Prof. G. Siebert. 8°. [VIII, 111 S. mit 26 Fig.] 1893 . . . . . .
Die Thermochemie gewinnt von Tag zu Tag eine größere Bedeutung, weil sie das M
bei den chemischen Vorgängen geleistete Arbeit liefert. Eine genaue Beschreibung der Mes
und Instrumente zu kalorimetrischen Bestimmungen in der Chemie fehlte noch, und Berthel
verstanden, im vorliegenden Buche ein Spezialwerk zu schaffen, das auch in der fließenden Üb
Prof. Sieberts großen Anklang gefunden hat.

EBERT, H., Anleitung zum Glasblasen. Dritte, völlig umgearbeitete Auflage. [
Seiten mit 68 Abbildungen.] 1904 . . . . M. 2.40, geb.
Chemiker-Zeitung: Die Erfahrungen, welche der Verfasser sowohl beim Glasblasen wie be
richt gesammelt hat, haben ihn auf den fruchtbaren Gedanken gebracht, die Anleitung zum G
in die Form eines systematischen, aus fünf Übungsstufen bestehenden Unterrichtskursus zu
welcher alle im Laboratium gewöhnlich zur Anwendung kommenden Glasbläserarbeite
sichtigt . . . Die Darstellung ist knapp und überaus klar und läßt überall erkennen, daß der
welcher es in seiner Wissenschaft zu hohem Ansehen gebracht hat, auch in der Kunst des Gl
Meister ist. Wir wünschen dem Werkchen eine weite Verbreitung und sind überzeugt, daß
miker und Physiker es unbefriedigt aus der Hand legen wird.

ELBS, KARL, Die Akkumulatoren. Eine gemeinfaßliche Darlegung ihrer Wirkun
Leistung und Behandlung. 3. Aufl. [48 S. m. 3 Fig.] 1901 . . . . . .
Das Schriftchen gibt eine äußerst klare und gemeinverständliche Erklärung des Pri
Akkumulatoren, sowie die Regeln für deren Behandlung und Benutzung.

Handbuch der Physik. 2. Auflage. Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachg
herausgegeben von Prof. Dr. A. Winkelmann in Jena. Lex. 8°.
Von dem als Nachschlagewerk bekannten und geschätzten Handbuch kann das Erscheinen ei
2. Auflage rascher angezeigt werden, als bei Abschluß der 1. Auflage im Jahre 1896 angenomme
war, ein Beweis, daß die Grundgedanken, nach denen die Bearbeitung stattgefunden hat, richti
Infolge der lebhaften Entwickelung auf vielen Gebieten der Physik wird der Rahmen d
erweitert werden, so daß die 2. Auflage in 6 Bänden erscheinen soll und zwar in folgender An
Band I: Allgemeine Physik — Band II: Akustik — Band III: Wärme — Band IV und V: Elek
Magnetismus — Band VI: Optik.
Die Erscheinungsfolge der einzelnen Bände ist nicht an die Bandzahl geknüpft. Bisher

Band IV: **Elektrizität u. Magnetismus I.** Lex. 8°. [XIV, 1014 Seiten mit
bildungen.] 1903—5 . . . . M. 32.—, geb.

Band VI: **Optik.** 1. Halbband. [VI, 432 S. mit 170 Abbild.] 1904.

Dieser Halbband enthält den Anfang der „Theorie der optischen Instrumente nach A
von den Mitarbeitern der Zeißschen Werkstätten verfaßt ist. Die Arbeiten wurden vielfach um
und sind jetzt wohl die vorzüglichste Darstellung auf optischem Gebiete.
Da sich gleichzeitig 4 Bände des Handbuches im Druck befinden, ist ein rascher Ersc
Zukunft gewährleistet.
Natur und Offenbarung: Nicht nur in den Reihen der Fachphysiker, sondern auch all
wissenschafter, welche sich mit den der Physik verwandten Gebieten befassen, wird die Neube
des Handbuches der Physik von Winkelmann als eine erfreuliche Tatsache begrüßt werd
seit dem Abschluß, noch mehr aber seit Beginn der Auflage des vierbändigen Werkes wurden
in einzelnen Disziplinen umwälzende Entdeckungen gemacht, sondern es sind damals vollkom
Gebiete unserer Wissenschaft erschlossen worden. Das letztere gilt in besonders hohem Gra
Elektrizität und es ist deshalb sehr dankenswert, daß gerade der die Lehre von der Elektri
dem Magnetismus enthaltende Band zuerst erscheint; ihm soll die Optik folgen und die übrig
sollen sich so rasch anschließen, daß das Werk voraussichtlich im Jahre 1906 abgeschlossen

HANTZSCH, A., Grundriß der Stereochemie. Zweite, vermehrte und verbesserte
[VIII, 188 Seiten.] 1904 . . . . M. 5.60, geb.
Trotz vielfacher Erweiterung hat diese 2. Auflage den Charakter eines Grundrisses
gewahrt. Bei dem Streben nach möglichster Konzentration des Inhaltes sind alle Detailau
mieden und die Literaturnachweise auf das notwendigste beschränkt worden. Für die Brau
des Buches spricht neben dem Erfordernis einer neuen Auflage der Umstand, daß das Bu
eine französische Bearbeitung als auch eine Übersetzung ins Englische und ins Russische gefu

**HOFMANN, K. A., Die radioaktiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der wiss
lichen Erkenntnis.** 2. Aufl. [76 S.] 1904 . . . .
Elektrochemische Zeitschrift: Wenn es der Verfasser unternommen hat, durch vorliegen
die Kenntnisse von den radioaktiven Stoffen und ihren Wirkungen auch in den Kreisen zu v
die diesem Gebiete bisher ferngestanden, so hat er sich damit sicherlich eine sehr verdienst
gabe gestellt. Das Werk enthält einen vollständigen Überblick über unser gesamtes Wissen
Erscheinungen der Radioaktivität und zwar in kurzer, prägnanter Darstellung. Trotz dies
wird es jedoch auch für denjenigen von Nutzen sein, der sich eingehend über das vorliegend
unterrichten will, oder der es durch eigene Forschungen weiter auszubauen gedenkt.

Journal für praktische Chemie, begründet v. Erdmann, fortgeführt v. Kolbe, he
von E. v. Meyer. Jährl. 24 Hefte, in 2 Bänden (Bd. 71 u. 72 im Jahre 1905).
Durch Nachdruck der vergriffenen Jahrgänge 1870—75 kann die neue Folge Bd. 1 bis 5
1894) in einigen wenigen Expl. wieder komplett abgegeben werden.

LAAR, J. J. van, Lehrbuch der mathematischen Chemie. Mit einer Einleitung von P
H. W. Bakhuis-Roozeboom. 8°. [IX, 224 S., mit 28 Fig.] 1901. M. 7.—, geb.
Hiermit empfehle ich das Buch allen denjenigen, die etwas tiefer in die thermodynam
handlung der Gleichgewichtsprobleme eindringen wollen. Mögen darin nach qualitativer Se
einem gewissen Punkt auch ohne mathematische Behandlung noch vielerlei Resultate zu
sein — das Bedürfnis nach tieferem Eindringen nach der quantitativen Seite hin, zumal be
Konzentrationen, macht sich bereits mehrfach bemerkbar, und in dieser Richtung ist nur a
diesem Buche betretenen Wege Aussicht auf bedeutende Erfolge.

LADENBURG's Handwörterbuch der Chemie. Unter Mitwirkung von hervorragende
gelehrten herausgegeben. 13 Bände und Generalregister. Mit Holzschnitt
Lex.-8. 1883—1896. M. 220.—, geb. M. 250.—, herabges. auf M. 90.—, in Halbfrz. ge

HANDBUCH

DER

ANGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITWIRKUNG VON

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau, Dr. E. BAUR-Berlin, Dr. W. BÖTTGER-Boston, Dr. H. BRUNSWIG-Neu-Babelsberg, Prof. Dr. E. COHEN-Utrecht, Prof. Dr. C. DOELTER-Graz, Prof. Dr. F. DOLEZALEK-Göttingen, Dr. ALEX. FINDLAY-Birmingham, Prof. Dr. F. FOERSTER-Dresden, Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT-Kristiania, Prof. Dr. F. HABER-Karlsruhe, Dr. M. HERSCHKOWITSCH-Jena, Prof. Dr. L. HOLBORN-Charlottenburg, Regierungsrat A. v. IHERING-Berlin, Dr. K. KNÜPFFER-Schlüsselburg, Dr. TH. KOERNER-Freiberg, Prof. Dr. J. P. KUENEN-Dundee, Dr. W. LENZ-Berlin, Prof. Dr. C. und Dr. Fr. LINDE-München, Prof. Dr. R. LORENZ-Zürich, Prof. Dr. W. MEYERHOFFER-Berlin, Prof Dr. V. ROTHMUND-Prag, Prof. Dr. K. SCHAUM-Marburg.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. GEORG BREDIG,

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG.

BAND II:

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE MINERALOGIE

VON

Prof. Dr. C. DOELTER.

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE

MINERALOGIE

VON

DR. C. DOELTER,
PROFESSOR DER MINERALOGIE AN DER UNIVERSITÄT GRAZ

MIT 66 ABBILDUNGEN IM TEXT

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1905.

309225

Vorwort.

Nur mit Zögern und der großen Schwierigkeit der mir gestellten Auf-ke bewußt, folge ich der Aufforderung des Herausgebers dieses Handbuches. Ist es schon schwer, die Resultate mineralogischer Forschung über-pt mit Erfolg den Anschauungen der physikalischen Chemie anzupassen, die nötigen Vorarbeiten noch fehlen, so war dies in manchen Fällen Grund des bisher vorliegenden Materials noch gänzlich undurchführbar d ist infolgedessen die Darstellung naturgemäß eine lückenhafte. Ein Ab-weifen auf das weitere Gebiet der chemischen Mineralogie oder der stallphysik habe ich vermieden und mich strenger an das Thema ge-ten; ebenso habe ich, diesem entsprechend, wo es anging, nur die Bei-ele aus dem Mineralreich gewählt.

Die Hauptanwendung physikalisch-chemischer Methoden auf Mineralogie d Petrographie wird weniger darin liegen, letztere in ein exakteres Ge-nd zu kleiden, als in der Beeinflussung der Forschungsmethode. Die ysikalische Chemie wird uns die Richtung anzugeben haben, welcher wir nutzbringend weiter arbeiten können, sie wird mentlich dem Experimente zu Hilfe kommen und uns zeigen, lchen Weg wir dabei einzuschlagen haben. Waren doch viele perimente von geringem Nutzen, weil sie mehr durch Zufall entstanden d der leitenden theoretischen Gesichtspunkte entbehrten. Jetzt zeigt uns e physikalisch-chemische Methode den Weg, und sie wird in unseren An-hten namentlich bezüglich der Minerogenese einen großen Umschwung rbeiführen; andererseits wird auch der physikalische Chemiker nicht ohne tzen sein Gebiet durch Heranziehung von Beispielen aus der experimen-llen Mineralogie bereichern können. Durch Anführung von möglichst viel teraturangaben, die allerdings nicht ganz vollständig sein werden, glaube h sowohl den Chemikern als den Mineralogen nutzen zu können. Be-ndere Unterstützung erfuhr ich hierbei auch durch Herrn Prof. Dr. G. Bredig, ährend ich andererseits viel Belehrung den Werken von H. W. Bakhuis-Roozeboom, J. H. van't Hoff, W. Nernst und W. Ostwald verdanke. Herrn rof. Dr. W. Meyerhoffer bin ich für freundliche Ratschläge, Herrn Privat-dozenten Dr. Ippen für die Beihilfe bei der Korrektur dankbar.

C. Doelter.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Der feste Zustand 1

Übergang vom flüssigen zum festen Zustand 2
Der amorphe Zustand 3
Die Kristalle 5
Kristallographische Konstanten 5
Molekularstruktur der Kristalle 6
Unterschiede amorpher und kristallisierter Phasen 7
Die Volumenisobaren im kristallisierten und amorphen Zustande 8
Differenzen der Lösungswärmen amorpher und kristallisierter Körper 9

II. Fließende Kristalle 11

Allgemeines 11
Schmelzpunkt und Umwandlungstemperatur 12
Existenzgebiet fließender Kristalle 13

III. Größe des Kristallmoleküls 13

IV. Polymorphie 19

Einteilung polymorpher Körper 22
Unterschiede polymorpher Körper 23
Beständigkeit der Kristallarten 24
Kritischer Punkt bei polymorphen Formen 24
Beziehungen zwischen Stabilität und Symmetrie der Kristalle 24
Enantiotrope Körper 25
Wärmeerscheinungen bei der Umwandlung 25
Methoden zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur zweier polymorpher Modifikationen 26
Optische Methode 26
Löslichkeitsmethoden 27
Verhalten der monotropen Stoffe 27
Pseudogleichgewichte 28
Einfluß des Druckes auf die Umwandlung polymorpher Körper 29
Pseudosymmetrische Stoffe 30
Optische Isomerie 30
Einfluß der Lösungsgenossen auf die Entstehung polymorpher Formen . . . 30
Beispiele aus dem Mineralreich 31
Ursache der Polymorphie 40
Beziehungen zwischen den Formen polymorpher Modifikationen 42

V. Isomorphie 42

Allgemeines 42
Isomorphie der Plagioklase 46
Mischbarkeit isomorpher Substanzen 47
Salpeter und Calciumkarbonat . . . . [illegible]
Doppelsalzbildung isomorpher Körper . . . .

Die Molekularvolumen isomorpher Körper
Isodimorphie
Pyroxengruppe
Isodimorphe Mischungen
Doppelsalzbildung
Massenisomorphie
Schichtkristalle und schaliger Bau
Diffusion in festen Körpern
Parallele Verwachsungen
Herstellung von isomorphen Mischkristallen
Die Eigenschaften isomorpher Mischkristalle
Spezifisches Gewicht isomorpher Mischkristalle
Die optischen Eigenschaften isomorpher Mischkristalle
Schmelzpunkte isomorpher Mischkristalle
Anwendung der ROOZEBOOMschen Darstellung auf Mineralien
Schmelzpunkte der Plagioklase
Löslichkeit isomorpher Mischkristalle
Dampfspannung von Mischkristallen
Lösungswärmen von Mischkristallen
Übersicht der Eigenschaften der Mischkristalle
Theorie der isomorphen Mischung
Anomale Mischkristalle
Gefärbte Kristalle
Einteilung der isomorphen Körper

Kapitel VI. **Morphotropie**

Allgemeines
Symmorphe und morphotrope Körper
Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung
Beziehungen zwischen Atomgewicht und physikalischen Eigenschaften
Eutropie

Kapitel VII. **Zusammenhang zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung**

Das LINCKsche Rationalitätsgesetz
Beziehungen zwischen der Lagerung der Atome im Molekül und der Kristallform
TSCHERMAKsche Regel

Kapitel VIII. **Beziehungen zwischen Härte und chemischer Zusammensetzung der Mineralien**

Härte der Elemente
Die Ansicht von SCHROEDER VAN DER KOLK

Kapitel IX. **Schmelzpunkte und Schmelzwärmen der gesteinsbildenden Mineralien**

Allgemeines
Schmelzpunkte der Silikate
Schmelzwärmen der Silikate
Elektrische Leitfähigkeit der Mineralien

Kapitel X. **Die Natur der Silikatschmelzen**

Dissoziation der Silikatschmelzen
Einfluß des Impfens auf die Ausscheidung und Kristallisation der Mineralien aus Schmelzfluß
Resultate des Impfens bei sauren und basischen Magmen
Dissoziation eines wasserhaltigen Magmas

Kapitel XI. **Kristallisationsgeschwindigkeit**

Allgemeines über Kristallisationsgeschwindigkeit
Anwendung auf die Silikate
Einfluß der Viskosität des Magmas
Einfluß des Druckes auf die Kristallisationsgeschwindigkeit
Das spontane Kristallisationsvermögen

Seite
Wirkung des Druckes auf das Kristallisationsvermögen 112
Die Struktur der Eruptivgesteine 113

tel XII. **Das Verhalten geschmolzener Silikate. Die Silikatschmelzlösungen** 114
Silikatschmelzen mit Mineralisatoren 114
Erklärung des Einflusses der Mineralisatoren 115
Einfluß der Schmelzpunktserniedrigung auf die Bildung polymorpher Arten . . 115
Der Einfluß der Konzentration 115
Synthese von Mineralien durch Zugabe von Schmelzmitteln 116
Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit und das Kristallisationsvermögen durch Herabsetzung der inneren Reibung (Viskosität) 117
Katalytische Wirkung 117
Einfluß des Wassers 117
Verschiedenheit der Ausscheidungsperioden und Einfluß derselben auf das chemische Gleichgewicht 119
Die Schmelzlöslichkeit der Silikate 119
Beobachtungen beim Zusammenschmelzen von Silikaten 121
Stabilität der Silikate bei hoher Temperatur 121
Reihenfolge der Stabilität der Silikate in Schmelzen 123
Einfluß des Kristallisationsvermögens 123
Das Kristallisationsmikroskop für hohe Temperaturen 123
Temperatur der Mineralausscheidung 124
Einfluß des Rührens 125
Die Ausscheidungsfolge der Mineralien in Gesteinen und künstlichen Silikatschmelzen 125
Zusammenhang der Ausscheidungsfolge mit den Schmelzpunkten 126
Einfluß der Schmelzpunkte auf die Erstarrungsfolge 127
Die Schmelzpunkte von Silikatgemengen 127
Die Erstarrungspunkte von Silikatgläsern 129
Abhängigkeit der Ausscheidungsfolge von der chemischen Zusammensetzung . . 129
Gegenwart von zwei Komponenten 130
Der Einfluß der Unterkühlung 131
Ausscheidungsfolge bei drei Komponenten 135
Anwendung der VAN'T HOFFschen Formel 137
Bestimmung des Molekulargewichtes 138
Übersicht 138
Zusammenhang der Ausscheidungsfolge mit dem Molekularvolumen 139
Einfluß der Temperaturverhältnisse 140
Abhängigkeit der Mineralausscheidung von der chemischen Zusammensetzung der Schmelze 141
VOGTs Theorie der Verzögerung der Silikatbildung durch Tonerdeüberschuß . 144

pitel XIII. **Die Differentiation vom physikalisch-chemischen Standpunkt** 144
Allgemeines 144
Mischbarkeit von Silikatschmelzen 145
Ursachen der Differentiation 147

pitel XIV. **Das vulkanische Magma** 149
Allgemeines 149
Der Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt 150
Lage der Schmelzpunkte bei hohem Druck bei verschiedenen Silikaten . . . 151
Der maximale Schmelzpunkt und der demselben entsprechende Druck . . . 152
Allgemeine Form der Schmelzkurve 152
Form der Schmelzkurve des vulkanischen Magmas 154
Temperatur der Vulkanherde 154
Einfluß der Gase 154
Energieisobaren von Basalt und Diabas 155

pitel XV. **Bildung der kristallinen Schiefer. Umbildung von Sedimenten durch Pressung** 157
Allgemeines 157
Identität der chemischen Zusammensetzung von Eruptivgesteinen und Schiefergesteinen 157

Plastizität der Gesteine . . . .
Einige Versuche bei Marmor . . . .
Verhalten der Körper bei Pressung . . . .
Erhöhung der Löslichkeit durch Pressung . . . .
Wirkung von einseitigem Zug und Druck auf den Schmelzpunkt . . . .
Molekularvolumina der Bestandteile der Schiefer . . . .
Das Volumgesetz . . . .

Kapitel XVI. **Sublimation** . . . .

Sublimation . . . .
Mineralbildung durch gegenseitige Einwirkung von Gasen . . . .
Pneumatolytische Mineralbildungen . . . .

Kapitel XVII. **Zeolithe und Hydrate** . . . .

Körper vom Zeolithtypus . . . .
Schmelzen kristallwasserhaltiger Salze . . . .
Der Wassergehalt der Zeolithe . . . .
Die Arbeiten von G. FRIEDEL und F. RINNE über Zeolithe . . . . . .
Versuche TAMMANNS an Zeolithen . . . .
Versuche von E. SOMMERFELDT . . . .
Relation zwischen Bindungswärme und Dampfspannung . . . .
Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure auf Heulandit . . . . . .
Chemische Konstitution der Zeolithe . . . .
Wasserhaltige amorphe Mineralien . . . .

Kapitel XVIII. **Wässerige Lösungen** . . . .

Allgemeines . . . .
Wässerige Lösungen in der Erdkruste . . . .
Übersättigte Lösungen . . . .

Kapitel XIX. **Wachstum der Kristalle** . . . .

Allgemeines . . . .
Einfluß der Lösungsgenossen auf die Form und Größe der Kristalle . . .
Erklärungsversuche . . . .
Die Theorie P. CURIEs über das Wachstum der Kristalle . . . .
Prinzip der kleinsten Oberfläche . . . .
Einfluß fremder Beimengungen auf die Größe der ausgeschiedenen Kristalle .
Einfluß der Konzentrationsströme . . . .
Pyroelektrizität und Auflösung . . . .
Oberflächenspannung und Löslichkeit . . . .
Umkristallisierung amorpher Körper . . . .
Einfluß der Katalysatoren . . . .
Der Lösungsprozeß . . . .

Kapitel XX. **Lösungen von Mineralien in der Natur** . . . .

Löslichkeitsgesetze . . . .
Massenwirkung bei natürlichen Lösungsprozessen . . . .
Natürliche und künstliche Bildung von Mineralien aus wässerigen Lösungen
Bildung von Mineralien durch doppelte Umsetzung . . . .
Reziproke Salzpaare . . . .

Kapitel XXI. **Löslichkeit und Bildung der Mineralien** . . . . . .

Allgemeines . . . .
Lösung von Gasen in flüssigen Phasen . . . .
Volumveränderungen bei der Auflösung . . . .
Wärmeverbrauch bei der Auflösung . . . .
Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit fester Körper . . . . . .
Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit . . . .
Versuche an Karbonaten . . . .
Löslichkeit von $CaCO_3$ und $MgCO_3$, $BaCO_3$ in kohlensäurehaltigem Wasser und ihre Abhängigkeit vom Kohlensäuredruck der Lösung . . . .
Bildung von Karbonaten . . . .
Bildung von Anhydrit und Gips . . . .
Löslichkeit von Baryumsulfat . . . .

Seite
Silikate 215
Löslichkeit und Bildung von Silikaten durch überhitztes Wasser 216
Pegmatitbildung 220
Umsetzung des Orthoklases in Kaolin 220
Bildung von Zeolithen 220
Vergleich zwischen wässerigen Lösungen von Silikaten und Silikatschmelzen . . 221
Bildung von Tonerdehydraten 222
Bildung der Eisenerze 223
Bildung der Natronkarbonate 223
Eisensulfate 226
Entstehung der Steinsalzlager 227
Die Mineralien der Salzlagerstätten 228
Entstehung der ozeanischen Salzlagerstätten 229
Einfluß der Temperatur, der Zeit und des Druckes 237
Anwendung der J. H. VAN'T HOFFschen Methode auf andere Probleme . . . 239
Versöhnung des Plutonismus mit dem Neptunismus 240

htträge 240

oren-Verzeichnis 258

hregister 263

Kapitel I.

Der feste Zustand.

Wir kennen im starren Zustande zwei Arten von Körpern, die große nterschiede unter einander zeigen, kristallisierte und amorphe; da letztere m größten Teil als unterkühlte Flüssigkeiten betrachtet werden können, so t man die Ausdrücke fest und kristallisiert identifiziert. Da wir aber auch sige Kristalle kennen, so ist es wahrscheinlich, daß auch im kristallisierten stande alle Grade der Festigkeit vorkommen und dasselbe gilt für die amorphen örper. O. Lehmann zeigte, daß die Identifizierung von fest und kristallisiert cht dem Sprachgebrauche entspricht, da Glas sonst als Flüssigkeit bezeichnet erden müßte, und ein darin befindlicher flüssiger Kristall als fester Körper.

Auch G. Tammann sagt, daß das Wort fest zur Bezeichnung eines Zustandes geeignet ist und empfiehlt für den anisotropen Zustand den Ausdruck kristallisiert, der amorphe Zustand ist ein fester isotroper Zustand. Der Hauptunterschied t daher in dem Vorhandensein von Isotropie oder Anisotropie zu suchen, ne Rücksicht auf die Fluidität. G. Tammann[1] teilt die Aggregatzustände in:

Isotroper Zustand	Anisotroper Zustand
1. gasförmiger,	Kristallzustand
2. flüssiger,	(verschiedene polymorphe
3. amorpher.	Kristallarten).

Die isotropen Zustände können kontinuierlich ineinander übergehen, der Übergang derselben in einen anisotropen Zustand ist diskontinuierlich.

W. Voigt[2] nennt den kristallisierten Zustand den Normalzustand der esten Materie, die amorphen sind gestörte Zustände. K. Schaum betont wie G. Tammann, daß wir nicht zwischen festem und flüssigem Zustand, sondern wischen kristallisiertem und amorphem Aggregatzustand zu unterscheiden haben.

Bei der Umwandlung eines amorphen Körpers in eine kristallisierte Phase ritt eine wichtige Eigenschaft hinzu, die allen isotropen Zuständen fehlt, die Änderung der physikalischen Eigenschaften mit der Richtung, welche eben in der Molekularanordnung der Kristalle begründet ist. W. Voigt nennt diese Eigenschaften der Kristalle vektorielle, zum Unterschied von den skalaren.

Der Unterschied zwischen einem kristallisierten und einem amorphen Körper ist ein fundamentaler, in der Anordnung der Moleküle begründeter; ebensowenig wie es einen Übergang zwischen zwei Molekularanordnungen, Kristallklassen, geben kann, ebensowenig gibt es einen solchen zwischen amorphen und kristallisierten Körpern. Man kann allerdings in amorphen Körpern durch äußere Einwirkung Eigenschaften erzeugen, welche nur den kristallisierten zukommen, z. B. durch Druck Doppelbrechung in Gelatine hervorbringen, wie es C. Klein ausgeführt, man kann diese Zustände mit G. Tammann als Zwangszustände bezeichnen.[3]

[1] Kristallisieren u. Schmelzen, p. 5. — [2] Die fundamentalen physik. Eigenschaften der Kristalle, 1898, p. 2. — [3] Vergl. indessen die Ansicht O. Lehmanns (in: Flüssige Kristalle, 1904, p. 217).

Der kritische Punkt und die Kristalleigenschaften. W. OSTWALD[1] zieht aus seiner Hypothese, daß es einen kritischen Punkt fest-flüssig gibt, die Folgerung, daß bei Annäherung an den kritischen Punkt die der kristallinischen Substanz zukommenden Richtungsverschiedenheiten aufhören werden. Die monoklinen und triklinen Kristalle würden sich den rechtwinkeligen Systemen nähern, schließlich würden sich alle Kristalle bei Kompression dem isotropen Zustand nähern. W. OSTWALD folgert den kritischen Punkt fest-flüssig auch aus seiner Auffassung über die stetige Isotherme, die er den Überkaltungserscheinungen zu grunde legt. Ferner verweist er auf die Versuche von H. TRESCA und W. SPRING, welche zeigten, daß viele feste Körper bei hohen Drucken plastisch sind. Auch die flüssigen Kristalle sieht er als Stoffe an, die keine bestimmte äußere Gestalt haben und nur geringe Differenz der spezifischen Volumina und kleine Schmelzwärmen; diese Substanzen wären dann solche, deren kritischer Punkt bereits beim Schmelzpunkt unter atmosphärischem Druck fast erreicht ist, durch verhältnismäßig kleine Drucksteigerungen müßte man in das stetige Gebiet kommen. Durch Druck müßte dann die Doppelbrechung immer kleiner werden.

Was den diskontinuierlichen Übergang anbelangt, so gehen die Kristallsysteme, wie zuerst P. GROTH betont hat, nicht ineinander über, wie dies noch C. RAMMELSBERG annahm, welcher sie für künstliche Fächer hielt, die verschiedenen Molekularanordnungen sind streng voneinander geschieden. Ein Übergang zwischen amorpher und kristallisierter Modifikation eines Körpers ist daher nicht möglich, die Eigenschaften ändern sich beim Übergang des flüssigen Zustandes in den kristallisierten diskontinuierlich. Zwischen isotropen Modifikationen ist ein Übergang möglich, aber es ist wenig wahrscheinlich, daß zwischen den isotropen und den anisotropen Zuständen dies der Fall sein könne.

W. BARLOW[2] kommt zu dem Resultate, daß es einen Zustand geben muss, der den Charakter eines Übergangszustandes haben kann, welcher ein symmetrisch angeordneter flüssiger ist. Seiner Ansicht nach dürfte damit in Übereinstimmung die Existenz kristalliner Flüssigkeiten stehen, nämlich die Existenz eines flüssigen Zustandes der Körper, in denen eine bestimmte symmetrische Struktur mit vollkommen flüssigem Zustande verbunden ist.

G. TAMMANN hat sich eingehend mit der Darstellung der Unmöglichkeit eines kontinuierlichen Überganges aus dem isotropen in den anisotropen Zustand beschäftigt. Aus dem von ihm gezeichneten Diagramm ergeben sich die Volumenisothermen eines Stoffes in den verschiedenen Modifikationen: Gas, Flüssigkeit, amorpher Körper und Kristall. Man bemerkt zwei Diskontinuitäten der Volumenisotherme beim Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand und bei der Kristallisation.

Nach G. TAMMANN[3] sagt die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung und die aus ihr abgeleitete über den etwaigen Übergang vom isotropen Zustand in den kristallisierten nichts aus, er spricht sich gegen die früher erwähnte Hypothese W. OSTWALDS aus.

Bedenken gegen W. OSTWALDS Hypothese hat auch W. BAKHUIS-ROOZEBOOM[4] geäußert, insbesondere macht er darauf aufmerksam, daß beim Fließen kristallisierter Substanzen die Richtungsverschiedenheiten, die den kristallisierten Zustand auszeichnen, nicht verschwinden, daher man diesen Zustand nicht als flüssigen bezeichnen kann.

Dem Unterschiede der Eigenschaften eines Körpers im isotropen und im kristallisierten Zustande entspricht eine verschiedene Anordnung der Moleküle, in letzterem haben wir bekanntlich eine Bewegung derselben um Punkte, die ein Raumgitter bilden, anzunehmen, in ersterem herrscht vollkommene Unordnung.

---

[1] W. OSTWALD, Allg. Chem. II, p. 391. — [2] Z. f. Krist. 29, p. 470. — [3] l. c., p. 11. — [4] Heterogene Gleichgewichte I, 1901, 81.

chen verschiedenen Punktsystemen gibt es keinen kontinuierlichen Übergang, also auch keinen solchen zwischen regelmäßiger Anordnung und der unmäßigen. Der Verlust der Isotropie ist von einer diskontinuierlichen Änderung Energie begleitet, welcher der Änderung der potentiellen Energie der Moleanordnung für diesen Übergang entspricht. Dem Übergang von dem kristallien in den isotropen Zustand entspricht also im allgemeinen diskontinuierliche erung des Energieinhalts.[1] G. TAMMANNS Hypothese wird besonders durch e Versuche bei hohen Drucken gestützt, die Umbiegung der Schmelzkurve durch die starke Abnahme der Volumdifferenz beim Schmelzen verursacht, rend die Schmelzwärme sich sehr wenig ändert. Daraus geht hervor, daß Volumänderung $(V - V_1)$ und die Schmelzwärme q nicht gleichzeitig in der Formel

$$\frac{dT}{dp} = \frac{(V - V_1)T}{q}$$

n Nullwert erlangen, daher kein kritischer Punkt als Ende der Schmelzkurve ftaucht[2] (vergl. Kap. XIV).

Der amorphe Zustand.

Von dem amorphen Zustand nehmen wir an, daß er die vollkommene Unnung in Bezug auf die Anordnung der Moleküle ist, er ist in dieser Beziehung n anderen isotropen Zuständen gleich, und es ist daher der Unterschied zwischen em amorphen starren Körper und einem kristallisierten viel größer als jener ischen amorphen und flüssigen.[3] Amorphe Körper sind unter den Mineralrpern sehr selten, denn viele sogenannte amorphe Körper erweisen sich bei herem Studium als kryptokristalline. Allerdings sind gerade unter den Elementen, h. unter den Nichtmetallen, die amorphen Körper häufiger als unter den anganischen Verbindungen, speziell den Mineralien.

Die äußere Form der »amorphen« Körper ist nur von äußeren Einflüssen hängig, die charakteristische Form der Flüssigkeit zeigt sich beispielsweise bei yalith. Amorphe Körper wachsen nicht, was hauptsächlich O. LEHMANN gezeigt at, oder zum mindesten kann man sagen, sie haben keine Wachstumsrichtungen.[4] e haben auch keinen Schmelz- oder Umwandlungspunkt. Unter amorphen Körpern versteht man aber verschiedene Dinge, die auch auf verschiedene Weise ntstanden sind. So haben wir die Gallerten (Gels) und die Gläser. Die Mineralogen nterscheiden daher schon seit langer Zeit die durch allmähliches Eintrocknen oder auch durch Quellung entstandenen porodinen Körper von den durch plötzliche Abkühlung entstandenen Gläsern, den hyalinen Körpern. Erstere sind stets wasserhaltig.

In einer amorphen Substanz herrscht keine Ruhe, sondern eine fortwährende Änderung im physikalischen Zustande. Diese Änderung ist bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr langsame und wird bei Zunahme der Temperatur beschleunigt.[5] Der Hauptunterschied kristallisierter und amorpher Körper liegt darin, daß bei den kristallisierten Körpern die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die Kohäsion, sich mit der Richtung stetig ändern, während bei amorphen Körpern die physikalischen Eigenschaften in allen Richtungen gleich sind.

Die amorphen Körper sind unterkühlte Flüssigkeiten oder Gallerten. M. L. FRANKENHEIM rechnete auch die Gläser zu den Gallerten, was aber nicht einleuchtend ist. Die Gallerten sind unzweifelhaft die typischsten amorphen Körper,

---

[1] G. TAMMANN, l. c., p. 24. — [2] Vergl. B. ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte, I, p. 92. — [3] W. VOIGT, W. Ann. d. Phys. **38**, 1889, 573. — [4] Z. f. Krist. **18**, 457, 1890. — In seinem neuesten Werke geht O. LEHMANN auf die gegenteiligen Ansichten W. OSTWALDS u. K. SCHAUMS näher ein (p. 136). — [5] J. M. VAN BEMMELEN, Z. f. anorg. Ch. **20**, 1899, 206.

diese kommen im Mineralreiche nur selten vor. So kennen wir die wasserh Kieselsäure im amorphen Zustande; andere amorphe Körper des Mineralrei wie Harze, Obsidian etc. sind Gemenge.

Schwierig ist es dagegen, das Vorkommen von Elementen, wie z. B. Schw im amorphen Zustande zu erklären, man hat angenommen, daß sich ein zell artiges Gerüst aus Schwefel bildet, das mit stark unterkühltem flüssigen Schwe erfüllt ist, eine wenig wahrscheinliche Hypothese.

Leichter ist es, das Vorkommen von Mineralgläsern, welche man d Schmelzen jener Mineralien erhält, zu erklären, es sind stark unterkühlte Flü keiten und sie unterscheiden sich physikalisch nur wenig von Flüssigkeiten.[1]

O. Lehmann[2] glaubt, daß die amorphe Erstarrung nichts anderes ist die Bildung einer übersättigten Lösung des festen Körpers im flüssigen, welc nicht zur Kristallisation gelangte, weil es entweder an geeigneten Kristallisatio kernen fehlte, oder weil die feste Substanz überhaupt nicht fähig war, Krist zu bilden. W. Ostwald[3] hat die einfache Erklärung gegeben, indem er amorp Körper als Flüssigkeiten von großer innerer Reibung ansieht, es si stark unterkühlte Flüssigkeiten, dies kann sich sowohl auf Gallerten als auf Glä beziehen, doch kann bei letzteren eingewendet werden, daß dies mit ihrer stark Verschiebungselastizität nicht vereinbar sei.[4] Körper wie Orthoklas, Albit, die s glasig erstarren, sind solche, deren Kristallisationsvermögen und Kristallisatio geschwindigkeit gleich Null sind.

Nach J. H. Gladstone und W. Hibbert[5] gibt es auch halbkristallinisch Körper, welche Übergänge zwischen den gallertartigen Kolloiden und den krista linen Metallhydraten sind, z. B. colloidales Titanhydrat und Zinnhydrat.

Auch J. M. van Bemmelen nimmt bei amorphen Körpern einen kontinuier lichen Übergang zu flüssigen an, die amorphen Substanzen besitzen einen gan anderen Energiezustand als die kristallisierten.

O. Lehmann denkt sich die amorphen Körper als Mischungen von festen und flüssigen Teilen, so daß sie in ihrer Struktur eine Art Übergang zwischen festen und flüssigen bilden sollten, diese Anschauung kann wohl kaum mehr adoptiert werden. L. Wulff[6] hat die Meinung ausgesprochen, daß auch die Moleküle der amorphen Körper eine gewisse Orientierung haben; nach seiner An sicht findet bei der Abscheidung eines amorphen Körpers aus einer Flüssigkeit ein Wachstumsprozeß statt, nach allen Seiten wächst der amorphe Körper gleich mäßig, bisher ist aber die Bestätigung dieser Hypothese ausgeblieben.

Manches Licht auf die Beschaffenheit amorpher Körper werfen die Unter suchungen von J. M. van Bemmelen.[7] Der Hydrogel der Kieselsäure besteht aus einer Art Gewebe, welche eine große Menge Wasser eingeschlossen und absorbiert hält. Durch Glühen wird das Absorptionsvermögen der Gewebesubstanz, wodurch es mit Wasser eine feste Lösung bildet, allmählich aufgehoben; im ersten Moment ihrer Bildung bestehen die Kieselgallerten aus Schäumen von zwei verschieden viskosen Flüssigkeiten. Es entstehen zuerst kleine globulitenartige Tröpfchen die allmählich hart werden.

O. Bütschli fand bei der Kieselgallerte eine eigentümliche Wabenstruktur während G. Quincke[8] Schwammstruktur annimmt, die Oberfläche von Kiesel gallerten verhält sich auch wenn sie eben ist, wie ein japanischer Spiegel. F Rinne[9] hat darauf aufmerksam gemacht, daß die durch Zersetzen von Zeolithe

---

[1] L. Wulff, Z. f. Krist. **18**, 1891, 174. — [2] Molekularphysik I, 706. — [3] Grundris p. 146. — [4] Siehe auch die Einwände O. Lehmanns: Flüssige Kristalle, p. 229—232. — [5] Übergangsformen zwischen Kolloiden und Kristalloiden. Brit. Assoc. Rep. 1901, 60 — [6] Z. f. Krist. **18**, 1891, p. 174. — [7] Z. f. anorg. Chem. **30**, 279, **18**, 14, **23**, 85. — [8] Ann. d. Phys. 1902, **7** und **9**, 607. — [9] Zentralblatt f. Min. 1902, 595.

Säuren entstandene gallertartige Kieselsäure, infolge der richtenden Wirkung Kristallmolekülen regelmäßige Struktur annimmt und einheitliche Doppelchung zeigt.

Die Kristalle.

Das Wesen eines Kristalles liegt nicht allein in seiner polyedrischen Bezung, die nur eine Folge seines molekularen Baues ist, da ja die anderen Kristall definierenden Eigenschaften bei Abwesenheit jener regelmäßigen Beung nicht verschwinden; man sucht daher den Unterschied zwischen kristallitem und amorphem Zustand nicht in der Hauptsache in der regelmäßigen grenzung, sondern zunächst in der Verschiedenheit seiner physikalischen Eigenften nach verschiedenen Richtungen, dagegen sind alle parallelen Ebenen es homogenen Kristalls physikalisch gleichwertig. Die Anordnung der Kristallleküle im Raume um jedes derselben ist die gleiche wie um jedes andere. Ursache der Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften suchen wir aber letzter Linie in der Anordnung der Moleküle, welche die Kristallstruktur begt; die Anordnung der Moleküle ist eine symmetrische, und sind daher die schiedenen Kristallklassen angehörigen Kristalle durch verschiedene Symmetrie gezeichnet. Man kann die Kristalle nach der Anzahl der Symmetrie-Elemente ntrum der Symmetrie, Symmetrieachse, Symmetrieebene) in 32 Klassen[1] oder mmetrieabteilungen teilen, von welchen die durch den höchsten Grad von metrie ausgezeichnete Abteilung, die regulär-holoedrische, 9 Symmetrieebenen, Symmetrieachsen und ein Zentrum der Symmetrie besitzt. Die triklinen miedrischen Kristalle besitzen kein Symmetrieelement, die triklin-holoedrischen r ein Symmetriezentrum.[2] Die 32 Klassen lassen sich auf 7 Kristallsysteme verteilen.

Die Grundgesetze der Kristallographie sind das Gesetz von der Konstanz der Kantenwinkel, von Nicolaus Steno 1669 entdeckt, und das Gesetz r rationalen Kantenschnitte oder rationalen Indices.

Kristallographische Konstanten. — Wichtig ist zum Verständnis der Behungen zwischen Kristallform und chemischen Eigenschaften die Kenntnis der istallographischen Konstanten. Man nimmt in jedem der Kristallsysteme i nicht parallele Kanten als Achsen und wählt eine Form, deren Achsenlängen Einheit angenommen werden, zur Grundform, die Achsenabschnitte (auf den ei Achsen gemessen) dieser Grundform zeigen das Achsenverhältnis dieser Kristallreihe beziehungsweise einer kristallisierten Substanz. Man kann die eine Achse = 1 setzen und es wird dann das Achsenverhältnis $a:1:c$; a und c sind dann die Längen der beiden anderen Achsen der Grundform. Die Winkel, unter denen sich die Achsenebenen der Grundform schneiden, sind nicht in allen Systemen gleich, in den meisten, solchen mit rechtwinkligen Achsensystemen (reguläre, tetragonale, rhombische), sind es rechte Winkel, im trigonalen und hexagonalen System 60°, 90°, im monoklinen und triklinen aber giebt es schiefe Winkel von variablem Werte, welche nur für eine und dieselbe Substanz konstant sind, im triklinen System haben wir drei solche Winkel, welche neben dem Achsenverhältnis die kristallographischen Konstanten einer Form bilden; im monoklinen System ist nur ein schiefer Winkel vorhanden, daher hier nicht wie im triklinen fünf kristallographische Konstanten (3 Winkel, 2 Achsenlängen) vorhanden sind, sondern nur drei (1 Winkel, 2 Achsenlängen). Im regulären System, welches eine Ausnahmsstellung einnimmt, gibt es keine kristallographischen Konstanten einer Substanz, da alle regulär kristallisierenden Körper gleiche Achsenlängen 1 haben und die Winkel 90° betragen.

---

[1] Die erste Aufstellung der 32 Symmetrieklassen erfolgte durch J. F. C. Hessel 1830, ie geriet aber bald in Vergessenheit. — [2] Siehe über Symmetrie der Kristalle P. Groths Kristallographie II, die neuen Lehrbücher der Mineralogie von M. Bauer, G. Tschermak, F. Zirkel u. die Kristallographie von Th. Liebisch.

Aus der Grundform einer Substanz lassen sich durch Multiplikation mit rationalen Zahlen alle möglichen Formen ableiten; sind *a*, *b*, *c* die Achsenabschnitte der Grundform, so sind die Parameter jeder beliebigen Form $ma:nb:pc$. Das Gesetz der rationalen Kantenschnitte oder der rationalen Indices besagt, daß *m*, *n*, *p* einfache rationale ganze Zahlen sind. Es kommen jedoch bei einer Substanz nicht alle theoretisch ableitbaren Flächen vor, sondern meist eine kleine Anzahl derselben. Die Gesamtheit der möglichen Flächen einer Substanz, die nach dem Gesetze der rationalen Indices ableitbar ist, bildet die Formenreihe der betreffenden Substanz. Mit Ausnahme der regulär kristallisierenden Substanzen, bei denen alle Formenreihen gleich sind, besitzt jede selbständige chemische Verbindung (oder jedes Element) eine eigene Formenreihe.[1]

Molekularstruktur der Kristalle.

A. Bravais machte die Annahme, daß man sich jeden Kristall in der Art aus Molekülen aufgebaut denken kann, daß die Schwerpunkte aller Moleküle parallelepipedisch angeordnet sind und ein sogenanntes Raumgitter bilden. Legt man durch drei beliebige Molekülschwerpunkte eine Ebene, so ist sie mit einem Netz von parallelogrammatisch angeordneten Molekülschwerpunkten besetzt. Das Raumgitter läßt sich ansehen als aus lauter parallelen Netzebenen aufgebaut, welche mit der soeben betrachteten Netzebene kongruent sind und in gleichen Abständen aufeinander folgen. Jede beliebige Netzebene oder jede durch drei Molekülschwerpunkte bestimmte Ebene ist eine mögliche Kristallfläche.

Kristallfläche ist eine solche Ebene des unendlichen Punktsystems, welche mit unendlich vielen Punkten besetzt ist, woraus folgt, daß jede Netzebene eines der ineinander stehenden Raumgitter als Kristallfläche möglich ist, außer den Netzebenen keine andere.

Die am dichtest mit Punkten besetzten Ebenen sind diejenigen, welche sich am leichtesten bilden und daher am häufigsten als Kristallflächen auftreten.

Das Auftreten der Kristallflächen hängt dann zusammen mit der Flächendichtigkeit der Anzahl von Systempunkten in der Flächeneinheit dieser Ebene.

Hierbei war aber die Hypothese aufgestellt worden, daß der Kristall nur aus parallel orientierten Kristallmolekülen aufgebaut sei, diese Beschränkung existiert jedoch nicht, und man muß ganz allgemein diejenigen Anordnungen aufsuchen, welche die Bedingung erfüllen, daß in Bezug auf jede derselben die Anordnung aller übrigen die gleiche sei, die Gesamtheit ihrer Schwerpunkte nennt man ein regelmäßiges Punktsystem. Die Raumgitter sind dann diejenigen speziellen Fälle, welche sich bei Annahme des Parallelismus der Kristalle ergeben.[2] L. Sohncke hat in seiner Entwickelung einer Theorie der Kristallstruktur die Aufgabe alle möglichen regelmäßigen Punktsysteme, zu denen auch die Raumgitter gehören, gelöst.[3]

Ein Kristall besteht aus einer endlichen Anzahl ineinander gestellter regelmäßiger unendlicher Punktsysteme, welche gleich große und gleichgerichtete Deckschiebungen besitzen.

Diese ineinander stehenden Teilsysteme sind im allgemeinen nicht kongruent, auch sind die Bausteine des einen im allgemeinen andere als die des anderen, doch ist die Kongruenz der Bausteine der verschiedenen Teilsysteme nicht ausgeschlossen.

Die streng geometrische Aufsuchung aller möglichen regelmäßigen Punktsysteme zeigt, daß es 65 verschiedene Systeme[4] gibt, welche sich in Gruppen

---

[1] C. Viola ist der Ansicht, daß das Gesetz der rationalen Indices kein Naturgesetz sei. — E. Fedorow (Kursus d. Kristallographie, 1897) leitet jenes aus dem Gesetze ab, daß alle kleinsten Teile eines Kristalls einander gleich und zueinander parallel gelagert sind. — [2] P. Groth, l. c., p. 258. — [3] Leipzig 1879. — [4] Nach E. Fedorow ist die Anzahl viel größer, 230.

lassen, die den 7 Kristallsystemen entsprechen, wie dies auch für die gitter der Fall ist.

Die Anordnung der kleinsten Teilchen oder ihrer Schwerpunkte um einen punkt ist stets dieselbe und es gilt der Satz L. SOHNCKES:

»In einem Kristall gibt es unzählig viele Punkte, um deren jeden die enverteilung parallel einer beliebigen, im Kristall gezogenen Richtung die- e ist, wie um jeden anderen. Der Abstand zweier nächster solcher Punkte ammessbar klein.«

Jedes Punktsystem besteht aus mehreren parallel ineinander gestellten kon- nten Raumgittern, und jedes in einem Teilsystem auftretende Raumgitter muß jedem Raumgitter irgend welchen anderen Teilsystems kongruent sein, daher t sich der Kristall definieren wie folgt: Ein Kristall besteht aus einer end- ichen Anzahl parallel ineinander stehender kongruenter Raumgitter.

Aus der Lehre der Raumgitter ergibt sich auch das Gesetz der rationalen dices. Übergänge von einem Raumgitter in das andere sind natür- ch ausgeschlossen.

Über die weitere Entwickelung der Theorien der Kristallstruktur siehe die erke von A. SCHÖNFLIESS, E. FEDOROW, C. VIOLA.

E. MALLARD hatte den Versuch gemacht, die Kristallformen aller kristalli- erten Substanzen von dem Würfel und auch untereinander abzuleiten, indem er e Achsenlängen des Hexaeders in verschiedenen Aufstellungen mit einfachen ahlen multipliziert, eine Gesetzmäßigkeit ließ sich aber nicht ableiten, da die ethode keineswegs einwandsfrei erscheint (vergl. F. RINNE, N. J. f. M. 1894, I, 2 d O. MÜGGE, ebd. 1886, II, 214).

Ein Eingehen auf eine neue Theorie der Kristalle von G. QUINCKE und re Zusammensetzung aus Schaumwänden ist hier nicht möglich.[1]

Nach W. BARLOW[2] ist das Prinzip der Kristallstruktur das der dichtesten agerung, er nimmt dabei elastische, in ihrer Form veränderliche Kugeln an, elche die Fähigkeit haben, bei Änderungen der Bedingungen sich auszudehnen der zusammenzuziehen. Das Gesetz der dichtesten Lagerung formuliert r folgendermaßen:

»Jede Ansammlung gegenseitig sich abstoßender Teilchen, welche die bigen Bedingungen erfüllt, wird beständig diejenige relative Anordnung ihrer Teilchen nahezu besitzen oder anstreben, welche sie in jedem Teile erreichen muß, um ein Minimum an Raum einzunehmen unter dem gegebenen allgemeinen Drucke oder der durchschnittlichen Abstoßung zwischen den Teilchen.«

Nach E. v. FEDOROW[3] besteht die homogen-kristallinische Substanz aus gleichen und gleich orientierten Teilchen, welche den Raum lückenlos ausfüllen.

O. LEHMANN[5] ist dagegen der Ansicht, daß das wesentliche eines Kristalls in bezug auf seine Molekularstruktur nicht die regelmäßige Anordnung der Moleküle zu einem regelmäßigen Punktsystem sei, sondern daß die Moleküle selbst anisotrop seien, dies wäre also eine Analogie zu den asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Unterschiede amorpher und kristallisierter Phasen.

Die physikalischen Eigenschaften amorpher und kristallisierter Phasen sind verschieden; Farbe, Härte und Durchsichtigkeit zeigen die größten Unterschiede, wie das Beispiel des Kohlenstoffs, Kohle und Diamant, amorphes Antimonsulfür und Antimonit zeigen. Die Leitfähigkeit für Elektrizität ist bei beiden

---

[1] Vergl. darüber O. LEHMANN, Flüssige Kristalle. — [2] Z. f. Kristallogr. Bd. **29**, 1898, p. 435 u. p. 588. — [3] Z. f. Krist. **25**, 1896, 113. — [4] Der statischen Theorie L. SOHNCKES setzt J. BECKENKAMP eine kinetische entgegen, die der polaren Elektrizität. (Z. f. Krist. **17**, 321.) — [5] O. LEHMANN definiert in seinem neuesten Werke über flüssige Kristalle den Kristall folgendermaßen: Kristall ist ein anisotroper Körper, welcher reversible Löslichkeit besitzt — oder ein anisotroper

verschieden. Die Löslichkeit amorpher und kristallisierter Modifikationen schieden, amorphe Körper sind leichter löslich als kristallisierte; erstere s reaktionsfähigeren. Das spezifische Gewicht amorpher Phasen ist geringer der kristallisierten, dem reaktionsfähigeren Zustande kommt das größere Volu

Beim Übergang vom isotropen Zustand in den kristallisierten erfol Änderung aller vektoriellen wie auch der skalaren Eigenschaften, und zw es G. TAMMANN wahrscheinlich macht, diskontinuierlich, davon sind nach Forscher nur die Änderungen des Aggregatzustandes in Punkten einer ne Kurve, auf denen eine skalare Eigenschaft für zwei Aggregatzustände de Wert hat, ausgeschlossen.[1] Beim Übergang ändern sich Energieinhalt u lumen durch Änderung des inneren Druckes und der Molekularanordnung

Die Volumenisobaren im kristallisierten und amorphen Zustan

Die Volumenisobaren stellen das Verhalten der Stoffe bei konstantem dar. Mit wenigen Ausnahmen dehnen sich die Mineralien beim Schmelz (Fig. 1, *a*), ebenso ist das Volumen an Körper größer als das der kristallisierten amorphe Modifikation eines Körpers ist k als die kristallisierte, ferner ist der amorp stand der reaktionsfähigere; schon lange bekannt, daß die Gläser der Silikate mi lösungen, Säuren sich rascher umsetzen Energieinhalt des Amorphen ist viel grö der des Kristalls. Dem größeren Energi kommt das größere Volumen zu, eine von der es nur wenige Ausnahmen gib Arsentrioxyd und einige Borate,[2] Wismut).

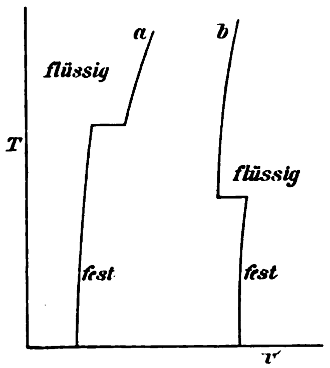


Fig. 1.
Volumenisobaren im flüssigen und festen Zustande.
a Kurve für Körper die unter Volumzunahme schmelzen,
b Kurve für Körper die unter Volumabnahme schmelzen.

Was das spezifische Gewicht des fl Minerals anbelangt, so ist unsere Kenn dieser Hinsicht unvollständig, da die Ern schwierig ist, für den Augit habe ich ei artige Bestimmung gemacht, ebenso für M diese ist aber wegen der Schwierigkeite spezifische Gewicht der Schwimmkörper bei zu bestimmen, nicht genau, da jedoch a seits die in den Tiegel eintretenden Gase entgegengesetzten Fehler des spezifischen Gewichts bewirken, so dürfte d samtfehler kein sehr großer sein.[3]

	kristallisiert	glasig	flüssig
Augit	3,3	2,92	2,92
Melanit . . .	3,75	3,60	3,6

E. v. FEDOROW bemerkt bezüglich der Dichte folgendes:

Vom Standpunkt der Kristallstrukturtheorie kann man bei der Umwandlung einer kri Substanz in Glas behaupten, daß die allgemeine Tendenz, eine möglichst kompakte Lagen Moleküle zu erzielen, nicht zum Ausdruck kommt. Je nach der Abkühlung erhält man ein einziges Kristallindividuum mit geringster Molekülobertläche, ein kristallinisches A möglicherweise mit Resten der amorphen Substanz oder Glas, je nach Umständen wer schiedene Größen des spezifischen Gewichts zu erwarten sein, die zwischen denen des

---

Körper, welcher in einem Lösungsmittel ohne Änderung seiner Anisotropie zu wachsen Am besten scheint folgende Definition: Ein Kristall ist ein anisotroper Körper, welch Übergang in eine andere Phase eine diskontinuierliche Änderung seiner Eigenschaften (p. 137.) Siehe auch O. LEHMANN, Z. f. Krist. **18**, 457, 1890.

[1] G. TAMMANN, l. c., p. 345. — [2] G. TAMMANN, l. c., p. 49. — [3] Vergl. Ka Bezüglich des Volumens von kristallisierten und geschmolzenen Körpern siehe p. 152.

...ums und der amorphen Varietät liegen. Bezeichnet man das spezifische Gewicht eines ...stadiums mit d_x so ist $d_x : d_k$ (d_k Dichte des Kristalls) der Koeffizient der Kristalli...a, für die amorphe Varietät hat dieser Koeffizient den geringsten Wert. Je höherer Art die ...e nach erfolgter Kristallisation, je höher ist der Koeffizient. E. v. Fedorow zeigt nun ...er Zusammenstellung, daß dies mit der Erfahrung übereinstimmt: für diejenigen Substanzen, ...e aus dem amorphen Zustande in Individuen höherer Syngoniearten kristallisieren, ist der ...ient der Kristallisation höher als für diejenigen, welche in niedrigeren Syngoniearten ...lisieren.

E. v. Fedorow, Z. f. Krist., 1897, **27**, 395.

Hier folgen einige Angaben über das spezifische Gewicht von Mineralgläsern.[1]

	Spezifisches Gewicht des Kristalles	des Glases	
Adular	2,561	2,351	Deville
Albit	2,604	2,041	Rammelsberg
Augit	3,267	2,803	Deville
Beryll	2,655	2,41	Williams
Olivin	3,381	2,857	Deville
Labrador	2,689	2,525	"
Spodumen	3,133	2,429	Rammelsberg
Quarz	2,663	2,228	Deville.

Ausnahmen von obiger Regel sind Eis, Arsentrioxyd, Calcium- und Mag...iumborat.[2] Die Schmelzpunkte amorpher Körper sind oft niedriger als die ...r kristallisierten Phasen.

	Schmelzpunkte der Kristalle	Schmelzpunkte der Gläser
Orthoklas	1215°	1190°
Akmit	960°	910°
Olivin	1280°	1255°

H. Traube[3] hat die Frage aufgeworfen, ob das *optische Drehungsvermögen* ...n Körpern im kristallisierten und amorphen Zustande dasselbe ist und findet, ...ß entweder das molekulare Drehungsvermögen in beiden Zuständen annähernd ...ich ist oder zu dem molekularen Drehungsvermögen noch eine besondere ...stalldrehung hinzutritt. Aus einer in Lösung aktiven Substanz können nur ...istalle einer Drehungsrichtung entstehen, ohne daß dabei die Drehungsrichtung den Kristallen dieselbe zu bleiben braucht, wie die in Lösung.

Beim Übergange aus dem amorphen in den kristallisierten Zustand kann auch ...lymerisation eintreten. Große Kristallisationswärme deutet auf Polymerisation ...i der Kristallisation. Bei vielen Silikaten dürfte dies der Fall sein, dann kann ...r Energieinhalt der amorphen Modifikation um mehr als den mittleren Betrag ...r Schmelzwärme den Energieinhalt des Kristalls übertreffen.[4] Die Schmelz...rmen der Silikate erreichen einen hohen Betrag (vergl. p. 100).

G. Tammann[5] beschäftigt sich auch mit der Wirkung von Polymerisationen ...f die Lage der Energie- und Volumenisobaren, denn bei dem Übergange vom ...orphen in den kristallisierten Zustand wird sich der Energieinhalt und das ...lumen durch Änderung des inneren Drucks und der Molekularanordnung ...ändern, außerdem aber durch Polymerisation bei der Kristallisation. Der Über...uß der Energie des amorphen gegenüber der des kristallisierten Körpers kann ...rch die Polymerisationswärme der Flüssigkeit bei ihrer Abkühlung vom Schmelz...nkt aus kompensiert und auch übertroffen werden.

...ifferenzen der Lösungswärmen amorpher und kristallisierter Körper.

G. Tammann hat eine Reihe von Bestimmungen der Lösungswärmen durch...ührt, und zwar wurden für Mikroklin, Spodumen, Diopsid, Magnesiumborat, ...g 30 % Flußsäure mit 250 ccm 1,1 normaler Salzsäure angewandt. Bei

1 J. Roth, Chem. Geol. II, 52. — 2 G. Tammann, l. c., p. 50. — 3 N. J. f. Min. Beil. Bd. 10, ...5, 788. — 4 G. Tammann, l. c., p. 65. — 5 G. Tammann, l. c., p. 65.

Eläolith wurden 50 g 20 % Flußsäure mit 250 ccm 1,1 normaler Salzsä
Leucit 100 g 3,6 % normaler Flußsäure und 250 ccm 1,0 normaler Sa
bei Natriumsilikat 100 g 10 % Flußsäure und 250 g 1,0 normale S
verwendet.

Für Lösungen der amorphen Kieselsäure und von Bergkristall i säure ergab sich dasselbe Leitvermögen.

Aus den Versuchsergebnissen schließt G. TAMMANN,[1] daß die Lösun des kristallisierten sehr bedeutend größer ist als die des amorphen, bei (und auch bei Lithiumborat) ist der geringe Unterschied im entgegeng Sinne, hier war aber das amorphe nicht so fein gepulvert wie das kristal

		Lösungswärme pro 1 g
Natriumsilikat Na_2SiO_3	krist.	457
	amorph	486
Leucit	krist.	507
	amorph	533
Eläolith	krist.	575
	amorph	649
Mikroklin	krist.	517
	amorph	600
Diopsid	krist.	472
	amorph	565

Man bemerkt, daß der Unterschied der drei Alumosilikate bezügl Lösungswärmen kein großer ist.

Für die spezifischen Wärmen eines Kristalls und seiner Schme wenn C_p'' die erste, C_p' die letztere ist

$$C_p' > C_p''.$$

Diese Ungleichung gilt auch für die abnorm sich verhaltenden Wasser und Wismut, welche mit Dilatation kristallisieren, weil die spe Wärme eines flüssigen Körpers immer größer ist als die des festen. mittleren spezifischen Wärmen zwischen 20 und 100° für das krista C_p'' und das amorphe C_p' sind wenig voneinander verschieden und kann $C_p'' > C_p'$ sein als auch das umgekehrte $C_p'' < C_p'$.

Die Umwandlung vom Amorphen in Kristallisiertes kann durch Sch oder Lösung erfolgen und bedient man sich dieses Vorgangs, um aus am Körpern Kristalle zu erzielen. Durch Erhitzen von amorphen Antimonsulfi in Salzsäure erhält man kristallinisches. Auch bei 20° wird Schwefelblei i glanz durch Schwefelnatriumlösung umgewandelt, wenn der Versuch durch Monate fortgesetzt wird.[3]

Amorphe Sulfide Ag_2S, Sb_2S_3, CuS, CdS, PbS wurden von W. S durch Erhitzen in luftleeren Röhren in kristallisierte umgewandelt.

W. SPRING[5] wandelte sowohl amorphes Arsen als auch die amorphen fikationen von Ag_2S, Sb_2S_3, Bi_2S_3, CdS, CuS, PbS durch Druck in krista um, solche Umwandlungen wurden nach H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM[6] Kategorie der Auslösung der Überkaltung durch Druck gehören. bemerke ich, daß Zylinder von PbS, Ag_2S, HgS, welche F. STREINTZ dem von 10000 Atmosphären ausgesetzt hatte, nach meiner Untersuchung amor blieben waren.

G. TAMMANN[7] hat darauf aufmerksam gemacht, daß für den Energi als Funktion von T und Ω (Wärmedruck, innerer Druck) das Bestehen de

[1] l. c., p. 66. — [2] l. c., p. 55. — Vergl. J. VAN'T HOFF (Festschrift L. BOLTZMANN, — [3] C. DOELTER, Z. f. Krist. 1886, 11. — [4] Z. f. phys. Chem. XVIII, 1895, 553. — [5] Z. Chem. XVIII, 1895, 551. — [6] Heterog. Gleichgewichte, p. 140. — [7] G. TAMMANN, Krist u. Schmelzen, p. 24.

...t bei der Kristallisation direkt bestritten werden kann, da der Verlust der ...pie von einer diskontinuierlichen Änderung der Energie begleitet ist. Dem ...gange von ungeordneter Molekularanordnung (Isotropie) zur geordneten (Aniso...ie) entspricht eine diskontinuierliche Änderung des Energieinhalts, infolge...n ist auch eine diskontinuierliche Änderung des Volumen und der übrigen ...enschaften beim Verlust der Isotropie wahrscheinlich.

Kapitel II.

Fließende Kristalle.[1]

Wenn auch ein direktes Interesse des Mineralogen an den fließenden oder ...ssigen Kristallen weniger in Betracht kommt, so wird doch die Natur solcher ...m kristallographischen wie vom physikalischen Standpunkte nicht unberück...chtigt bleiben können und namentlich für unsere Anschauungen vom festen Zu...nd werden sie von großem Belang sein, während wir auch aus ihrem Studium ...ige Erfahrungen für die Betrachtung der Körper unter hohem einseitigen Druck ...werten.

Zur Erklärung der Kristallstruktur nimmt man an, daß zwischen den Kristall...lekülen anziehende Kräfte wirken, die man Molekularkräfte genannt hat, obgleich ...ser Name eigentlich nichts besagt; sind jene Anziehungskräfte sehr stark, so ...gt der Kristall große Festigkeit, sind sie schwach, so wird der Einfluß der ...were oder anderer Kräfte (Kapillarspannung) eine Deformation hervorbringen, ...ne daß deshalb die Orientierung der Moleküle gestört wird, die Kristalle können ...ssig sein; O. Lehmann[2] nimmt an, daß eine besondere Richtkraft existiert, ...lche die Teilchen nötigt, eine bestimmte Stellung einzunehmen: die molekulare ...chtkraft.

Entdeckt wurde der erste Fall solcher Körper von F. Reinitzer[3] in Graz ... Cholesterylbenzoat, später beschrieben L. Gattermann u. O. Lehmann solche ...bstanzen. Statt flüssige Kristalle wendet H. W. Backhuis-Roozeboom den Ausdruck ...ließende Kristalle« an, welcher wohl geeigneter erscheint, R. Schenck bezeichnet ... als kristallinische Flüssigkeiten, gegen welchen Namen sich jedoch O. Lehmann[4] ...spricht, da ja diese Körper nicht nur optisch, sondern auch magnetisch anisotrop ...nd, sie besitzen molekulare Richtkraft. Das Studium der flüssigen Kristalle ...rdanken wir namentlich O. Lehmann.[5] Ihre Existenz war von G. Quincke ...cht anerkannt worden. Dieser Forscher nahm an, es handle sich um breiige ...assen fester Kristalle mit einer öligen, mit der umgebenden Flüssigkeit nicht ...ischbaren Schicht. O. Lehmann wies jedoch nach, daß man es wirklich mit ...inem kristallisierten Zustande zu tun habe, wie auch R. Abegg und W. Seitz[7] ...egenüber G. Quincke die Auffassung R. Schencks durch das dielektrische Ver...alten von p-Azoxyanisol bestätigten.

G. Tammann[8] meint, die trüben Schmelzen des p-Azoxyanisols und p-Az...oxyphenetols, die man aus vollkommen klaren Kristallen erhält, könnten Emulsionen ...ines braunen Reduktionsproduktes in den Schmelzen jener Stoffe sein, und die

---

1 Nach Abschluß meines Manuskriptes ging mir das wichtige Werk O. Lehmanns: ...lüssige Kristalle zu, es war jedoch nicht mehr möglich, dasselbe eingehend zu berück...ichtigen. O. Lehmann unterscheidet fließende und flüssige Kristalle, welche allerdings mehr ...uantitativ verschieden sind; erstere sind an den Kanten und Ecken abgerundet, letztere kugel...förmig. Bezüglich anderer wichtiger Punkte bin ich in Fußnoten auf das Werk O. Lehmanns ...urückgekommen. — 2 Verh. naturw. Ver. Karlsruhe 1900, 62. — 3 Monatsheft f. Chemie 1888, ..., 435. — 4 Verh. d. naturw. Ver. Karlsruhe 1900, XIV, 622. — 5 Z. f. phys. Ch. IX, 462, ... 429. 1890, XVIII. 1895, 91. — 6 Wiedem. Ann. 53, 1894, 613. — 7 Z. f. phys. Ch. XXIX, ... 491. — 8 Ann. d. Physik IV, 4, p. 524.

klaren Kristalle wären dann Lösungen jenes Reduktionsproduktes in den Kris
Mit Hinweis auf die vorhandenen Auslöschungsrichtungen nimmt O. Le
gegen diese Erklärungsweise Stellung und auch die Prüfung der trüben Sch
mittels elektrischer Trennungsmethoden für Suspensionen (Kataphorese) er
nach G. Bredig und G. von Schukowsky sowie nach A. Coehn keine Bestät
der Emulsionstheorie von G. Tammann. C. Viola[2] will die kristallinischen Fl
keiten nicht als Kristalle gelten lassen.

O. Lehmann[3] hat auch Übergänge zwischen festen und flüssigen Krist praktisch hergestellt, und zwar durch halbflüssige Mischkristalle von flüss weichen und festen Kristallen. Es gibt bei ölsaurem Kali und ölsaurem Ammo Durchkreuzungszwillinge, sowie Schichtkristalle, und auch Mischkrist konnten erhalten werden. Isomorphe Verbindungen können isomorphe Mi kristalle geben, welche inbezug auf die Frage der Molekulargröße von Wic keit sind (vergl. p. 14). Die Untersuchung über solche fließende Mischkrist nach der Phasenlehre von A. C. de Kock (Z. f. phys. Ch. XLVIII, 1904, 1 sprechen gegen G. Tammanns Emulsiontheorie.

Die Zähigkeit[4] der flüssigen Kristalle ist bei verschiedenen Arten v schieden, das ölsaure Kali tritt in spießigen Nadeln auf, die bei inniger Berühr zusammen fließen, während die Zähigkeit des Azoxyanisols der der höhe Alkohole entspricht. R. Schenck[5] hat die innere Reibung bei Azoxyanisol u Cholesterylbenzoat bestimmt und gefunden, daß sie bei steigender Temper abnimmt. Bei letzterem Körper zeigt die Kurve beim Umwandlungspunkt ei Knick. Bei Azoxyanisol ist die flüssige kristalline Modifikation weniger z als die isotrope.

Flüssige Kristalle sind also solche, deren innere Reibung sehr klein letztere ist von der Temperatur abhängig. Als O. Lehmann[6] Cholesterylbenzo zu Azoxyphenetol in verschiedenen Mengen zusetzte, beobachtete er, daß d dünnflüssigen Kristalle des letzteren nach und nach fester wurden, und so v schiedene Übergänge von ganz flüssigen bis zu festen Kristallen zustande kam Vergleicht man daher das Fließen der Metalle (Tresca) und die Resultate W. Spri so sieht man, daß es auch im kristallisierten Zustand alle denkbaren Zähigke grade zwischen festen bis zu ganz flüssigen Körpern geben kann.[7]

Schmelzpunkt und Umwandlungstemperatur der flüssigen Kristalle.

Man kann auch bei flüssigen wie bei festen Kristallen von einem Schmel punkte sprechen, von einem Punkte, wo die Orientierung der Moleküle aufhö der Körper wird isotrop, die trübe Masse wird plötzlich klar und zwisch gekreuzten Nicols ist keine Doppelbrechung mehr zu beobachten. Dabei tr wie beim Schmelzen fester Kristalle, eine Änderung der Dichte ein, wie auch de Zähigkeit, wenngleich die Unterschiede der spezifischen Gewichte sehr klein sind hierbei ergab sich ein niedrigeres spezifisches Gewicht der flüssigen Modifikation Außer dem Schmelzpunkt existiert noch ein Umwandlungspunkt der flüssige Modifikation in eine feste; diese Umwandlungstemperatur wird durch Druck erhöht; wobei nach G. Hulett $\frac{dt}{dp} = 0 \cdot 032$ resp. $0 \cdot 047$ ist bei Azoxyanisol und Cholesterylbenzoat.

Auch die Umwandlungswärme nimmt bei Druck zu,[8] G. Hulett bestim sie bei Azoxyphenetol zu 14,7 Kal., sie ist also sehr bedeutend.

---

1 Ebd. **5**, p 236; Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1904, 3419; Z. f. Elektrochem. **10**, 1904, 85
2 Z. f. Krist. 1902, 241. — 3 Verh. d. naturw. Ver. Karlsruhe XIII, 1900, 631. — 4 O. Lehman Z f. phys. Ch XVIII, 91, vergl. H. W. Backhuis-Roozeboom, l c, p. 145 — 5 R Schenck kristallinische Flüssigkeiten, Z. f. phys. Chemie XXVII, 166, 1898. — 6 Ann. Phys. **2**, 689 — 7 H. W. Backhuis-Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, l. p. 146. — 8 G. Hulett, Z. f. phys. Chem. **28**, 1899, 629.

Bei der Umwandlung der fließenden Kristalle in eine isotrope Flüssigkeit, e Umwandlung also als Schmelzen bezeichnet werden kann, ist die Umngswärme dagegen sehr klein, nach R. SCHENCK bei Azoxyanisol

$$Q = 1{,}32 \text{ cal.}$$

Der Unterschied zwischen flüssigen Kristallen und der isotropen Schmelze so sehr klein im Vergleich mit dem Unterschiede zwischen festen Kristallen ihrer Schmelze (BAKHUIS-ROOZEBOOM, p. 150).

Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte bei 1 Atm.:

	Umwandlungspunkt	Schmelzpunkt
p-Azoxyanisol . . .	118° 3	135° 9
p-Azoxyphenetol . .	138° 5	168° 1
Cholesterylbenzoat .	160°	178° 5

Für die Erhöhung der Schmelzpunkte bei Druck ergab sich $\frac{dt}{dp}$ bei den genannten Substanzen

Azoxyanisol	Azoxyphenetol	Cholesterylbenzoat
0,0485	0,047	0,075

Das Existenzgebiet fließender Kristalle.

Die beifolgende Figur, welche ich dem Buche über die heterogenen Gleichhte von H. W. ROOZEBOOM entnehme, zeigt die Dampfspannunngskurven der Kristalle BO_2, der fließenden O_2O_1 und der igkeit O_1A. Die Schmelzkurve ist O_1C, die andlungskurve O_2D. (Fig. 2.)

Die Molekülgröße flüssiger Kristalle n Wichtigkeit. R. SCHENCK[1] hat daher nach Methode W. RAMSAYS durch Messung der flächenspannung dieselbe gemessen und den, daß Azoxyanisol und Azoxyphenetol lüssiger Form und als fließende talle dasselbe Molekulargewicht been.

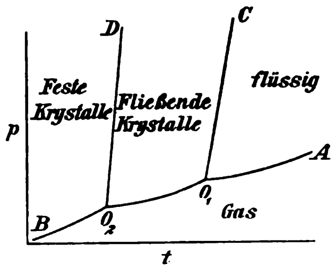


Fig. 2.
Existenzgebiet der fließenden Kristalle.

Feste und fließende Kristalle stehen zut in dem Verhältnisse der Enantiotropie ander, dagegen scheint Cholesterylacetat[1] als ger Kristall weniger stabil zu sein als das feste, hier liegt ein monoer Körper vor.

Kapitel III.

Größe des Kristallmoleküls.

Der Frage, ob beim Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand Komität des Gasmoleküls bewirkt wird, reiht sich die an, welche besonders den Minera-n und Kristallographen interessiert, ob das Kristallmolekül ein komplexes Noch vor wenigen Jahren war die Annahme, daß im Kristallmolekül eine Assozia- von vielen Gasmolekülen vorliegt, eine allgemeine. Diese kam auch in dem rs gebrauchten Ausdrucke Kristallpartikel zum Ausdruck. Bei der Wichtigkeit Frage sowohl für Chemie als auch für Mineralogie ist ein Eingehen notwendig.

1 R. SCHENCK, Phys. Z. I, 1900, 410

P. Groth vertritt,[1] indem er sich auf die Untersuchungen W. Voigts die Elastizität des Steinsalzes stützt, die Ansicht, daß das Kristallmolekül einer größeren Anzahl von chemischen Molekülen bestehen müsse, denn Kristallmoleküle des Steinsalzes üben nach verschiedenen Richtungen eine wenig verschiedene Wirkung aus, was mit der Annahme eines einfachen Mol unvereinbar sei. S. Hunt[2] hatte für Calcit und Quarz eine Aggregation 584 $CaCO_3$ resp. 948 SiO_2 angenommen. W. Ramsay und F. Shields zeigten, man aus der molekularen Oberflächenenergie Methoden zur Bestimmung molekularen Komplexität von Flüssigkeiten ableiten kann. Diese Untersuchu sowie die von Ph. A. Guye[3] führten zu dem Resultat, daß Gase und Flüssigk zumeist dasselbe Molekül besitzen. van't Hoff[4] glaubt, daß der feste Zu sich nicht durch einen komplizierten Molekularbau auszeichnet, sondern daß bei festen gelösten Körpern die Moleküle häufig der auf Grund chemi Tatsachen denkbar einfachsten Molekulargröße entsprechen und höchstens doppelten Wert haben. Die Untersuchungen in dieser Richtung stützen sich auf die Betrachtung der kristallinischen Flüssigkeiten, besonders aber auf Untersuchungen isomorpher Mischkristalle, indem bei diesen die Vorausset sie seien feste Lösungen, gemacht wird.

In ersterer Richtung hat R. Schenk,[5] um die molekulare Beschaffenhei kristallinischen Flüssigkeiten zu ermitteln, die molekularen Oberflächenenergie isotropen und anisotropen Modifikation der flüssigen Kristalle miteinander glichen.

Gestützt auf die Molekulargewichtsbestimmungen flüssiger Körper W. Ramsay und F. Shields, deren Methode mit der van der Waalsschen Th der übereinstimmenden Zustände zusammenhängt (welche jedoch nur für iso Flüssigkeiten gilt), kommt er zu folgendem Schlusse: »Zeigen die moleku Oberflächenenergien der beiden Flüssigkeitsarten sowie ihre Temperaturkoeffizi keine erheblichen Differenzen, so können auch die Molekulargewichte in beiden Phasen nicht beträchtlich voneinander abweichen.«

Aus dem Verhalten der flüssigen p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol, w isomorphe Mischungen bilden, schließt R. Schenk[5], daß für diese die Lösu gesetze Giltigkeit haben und daß die festen und flüssigen Modifikationen das Molekulargewicht haben. »Die Doppelbrechung der kristallinischen Flüssigk ist nicht mehr, wie O. Lehmann glaubte, durch Aggregation von chemischen Gasmolekülen hervorgerufen, sondern es ergibt sich, daß das Molekularge nicht notwendig komplizierter zu sein braucht als bei Gasen.«

Gestützt auf das Prinzip von van't Hoff, wonach isomorphe Mischu feste Lösungen sind, fand F. W. Küster[6] bei der Mischung von β-Naphtol Naphtalin, daß beide Komponenten im festen Zustande das Doppelte ihres M kulargewichtes zeigen. Zu ähnlichen Resultaten gelangte W. Würfel.[7]

Bei isomorphen Mischungen ist die Frage zu untersuchen, wie sich Konzentrationen in der flüssigen und in der festen Lösung zueinander verha nämlich Konzentration eines Stoffes in der Lösung und im Mischkristall. kommt der W. Nernstsche Verteilungssatz in Betracht: Wenn ein Stoff zwischen zwei Lösungsmittel verteilt, so muß der gelöste Stoff, wenn ihr beiden Lösungsmitteln gleiche Molekulargröße zukommt, einen konstanten Teil koeffizienten besitzen und umgekehrt. Es muß also in jenem Falle zwis den Konzentrationen des Stoffes in den Mischkristallen und in der mit di gesättigten Lösung ein konstantes Verhältnis herrschen.[8]

---

[1] Molekularbeschaffenheit d. Krist. München 1888; p. 14; Phys. Kristallographie, p — [2] Chem. News 62, 302. — [3] Z. f. phys. Ch. XII, 433, 1893. — [4] Vorles. über theo phys. Chemie 2, 65. — [5] Z. f. phys. Ch. XXIX, 1899, 546. — [6] Z. f. phys. Chem. 357. — [7] Inaugural-Dissertation. Marburg 1896. — [8] Vergl. die Monographie von G. I Über feste Lösungen, Sammlung chem. u. techn.-chem. Vorträge. VI, Heft 12. Stuttgart

Im Gleichgewichtszustande bei konstanter Temperatur und konstantem Druck rechen jeder bestimmten Zusammensetzung der Mischkristalle bestimmte Kontionen der beiden Komponenten in der flüssigen Lösung.

Wenn c_1, c_2 etc. die räumlichen Konzentrationen der beiden Komponenten en flüssigen Lösungen (d. i. die Anzahl der g-Moleküle in 1 Liter) x_1, x_2 etc. räumlichen Konzentrationen der beiden Komponenten in den mit ihnen im ungsgleichgewicht befindlichen, zugehörigen festen Lösungen (d. i. die Zumensetzung der Mischkristalle in Molekularprozenten) bezeichnen, und γ Dissoziationsgrad, so sollten unter Berücksichtigung des Dissoziationskoefnten, $\frac{c}{x}$ oder $\frac{c(1-\gamma)}{x}$ nach dem Verteilungesetze konstant sein, wenn nur eine Moleküle vorhanden sind; da es aber nach A. Fock[1] dem unrichtig anommenen Dissoziationsgrade zuzuschreiben ist, daß dies häufig nicht eintritt, verlangt er die Konstanz des Quotienten

$$\frac{c[1+\gamma(\sqrt{x}-1)]}{x}$$

dies glaubt er durch seine Versuche bestätigen zu können.

H. W. Roozeboom[2] findet, daß der Quotient nicht genügend konstant ist, daß man bei isomorphen Mischungen von Thallium- und Kaliumchlorat nicht ließen darf, daß Kaliumchlorat im kristallisierten Zustande in der Gestalt von malmolekülen vorhanden sei.

W. Nernst[3] vergleicht den Quotienten $\frac{c(1-\gamma)}{x}$ mit den Quotienten und $\frac{c^2}{x}$. Wenn das Kaliumchlorat in fester Lösung aus einfachen Molekülen steht, so muß $\frac{c}{x}$ konstant sein, wenn es jedoch aus Doppelmolekülen besteht, so re $\frac{c^2}{x}$ konstant; er findet, daß letztere weit weniger konstant sind. Daher besteht aliumchlorat in fester Lösung vorwiegend aus normalen Molekülen, es ist jedoch denkbar, daß das Kaliumchlorat mit steigender Konzentration sich in der sten Lösung zu polymerisieren beginnt.

Weitere Untersuchungen verdanken wir A. Fock;[4] von dem Standpunkte sgehend, daß isomorphe Mischungen feste Lösungen sind, kommt er zu dem Resultate, daß das Gleichgewicht der gesättigten Salzlösung eben so sehr durch en dissoziierten als den nicht dissoziierten Anteil bedingt wird, keinesfalls durch inen allein, die Kristallmoleküle der einfachen chemischen Körper sind mit en normalen chemischen identisch, wodurch auch die A. Bravaissche Theorie nzulänglich wird. Bei $K_2Mn_2O_7$, $K_2Cr_2O_7$ und $Rb_2Mn_2O_7$ bestehen die Kristallmoleküle aus zwei chemischen Molekülen. A. Fock beruft sich außer auf seine ahlreichen Versuche auch auf die anderer Forscher, so haben W. Muthmann und O. Kuntze u. a. Mischungen von Kaliumpermanganat und Kaliumperchlorat, Rubidium- und Kaliumpermanganat untersucht; diese zeigten, daß bei Mischungen von $KClO_4$ und $KMnO_4$ die Löslichkeit sehr verschieden ist; so lange das Perchlorat vorwiegt, entsprechen grossen Differenzen in der Lösung kleine in den Mischkristallen (vergl. p. 69)

Auch hier ist zwar $\frac{c}{x}$ nicht konstant, ebensowenig wie $\frac{C(l-\gamma)}{x}$, A. Fock[5] glaubt aber, daß

---

[1] Z. f. Krist. 1897, **28**, 337. — [2] Z. f. phys. Chem. VIII, 1891, 531. — [3] Jbid. IX, 137. — [4] Z. f. Krist. **28**, 1897, 337. Z. f. physik. Chem. Bd. XXV., p. 74. — [5] Z. f. Krist. **28**, 1897, 368.

$$\frac{C(1+\gamma\sqrt{x}-1)}{x}$$

konstant ist, daher er diese Untersuchung für einen Beweis seiner Ansicht hält. G. BODLÄNDER bestreitet die Richtigkeit der A. FOCKschen Beweisführung.

Bezüglich der Mischkristalle von Naphtalin mit β—Naphtol, welche F. W. KÜSTER untersucht, macht G. BODLÄNDER[1] die Bemerkung, daß für die verdünnteste derselben mit 10 % Naphtalin das Verteilungsgesetz nicht den Wert besitzt wie für die die konzentrierten. Wenn wirklich Mischmoleküle $C_{10}H_8$, $C_{10}H_8O$ vorhanden waren, so müßte der Quotient $\frac{C}{X}$ konstant sein, da die Konzentration der Mischmoleküle in der festen Lösung direkt proportional sein müßte der Konzentration der Mischmoleküle in wässeriger Lösung, was nicht zutrifft; gerade bei kleinem x, wo die Konstanz am besten zu erwarten wäre, trifft sie nicht ein.

Auch aus den Versuchen von W. WÜRFEL mit Dichlorbenzol und Dibrombenzol, mit Mischungen dieser Verbindungen schließt G. BODLÄNDER Inkonstanz des berechneten Molekulargewichts, welche bestätigt, daß ein dem Gehalt proportionaler osmotischer Druck in isomorphen Mischungen nicht besteht, er hält die W. WÜRFELschen Versuche nicht für beweisführend.

Auch die A. FOCKschen Versuche werden von G. BODLÄNDER nicht als entscheidend angesehen. Die Löslichkeit des Chlorammoniums aus Mischkristallen mit wenig Chlorkalium ist größer als die Löslichkeit des reinen Chlorammoniums, dieses Resultat muß auf die Bildung komplexer Moleküle und von Ionen, die in den Lösungen der Mischkristalle stärker erfolgt als in den Lösungen der einfachen Salze, zurückgeführt werden. Ähnliches findet bei Mischkristallen mit viel Chlorkalium und wenig Bromkalium statt. Er bemerkt, daß nur die Prüfung des Quotienten $\frac{c}{x}$ oder $\frac{c}{\sqrt{x}}$ von Wert sei, der aber bei den A. FOCKschen Versuchen nicht konstant sei.

G. BODLÄNDER[2] prüft die Frage, ob auf homogene feste Mischungen die Gesetze des osmotischen Druckes anwendbar sind; mit Recht bemerkt er, daß in Kristallen keine Diffusion stattfindet, wie die Zonenstruktur so vieler Mineralien, Granat, Turmalin, Augit beweist, die auch nach Jahrtausenden ihre scharfen Grenzen nicht verändern (vergl. Kap. V p. 55).

Wenn die Dampfspannung der isomorphen Mischung sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert, so kann man aus dem Grade dieser Änderung den osmotischen Druck des gelösten Bestandteils berechnen. Für feste Lösungen darf man aber den osmotischen Druck nicht dem Gasdruck gleich setzen und daraus das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bestimmen. Erst wenn sich für die an festen Lösungen aus den Dampfdruckerniedrigungen berechneten osmotischen Drucke eine gleich gute Übereinstimmung mit den nach AVOGADRO-VAN'T HOFFS Gasgesetzen berechneten Werten ergeben haben wird, kann man beide gleich setzen. Auch bezüglich der Verteilung des gelösten Stoffes zwischen flüssiger Lösung und Gasraum können Schlüsse auf den osmotischen Druck des gelösten Stoffes gezogen werden. Homogene feste Mischungen dürfen in dieser Hinsicht mit Lösungen nur dann verglichen werden, wenn sich in ihnen der Gehalt an gelöstem Stoff kontinuierlich, nicht sprungweise mit dem Druck desselben Stoffes in der Gasphase ändert, in letzterem Falle würden keine Lösungen, sondern mechanische Gemenge mehrerer Molekülarten vorliegen. Findet eine kontinuierliche Änderung des Dampfdruckes statt, so würde man feste Lösungen und osmotische Drucke in demselben annehmen dürfen.

[1] l. c., p. 402. — [2] N. J. Beil. Bd. XII. 104, 1899.

Aus dem osmotischen Druck dürfen Schlüsse auf das Molekulargewicht dann mit Sicherheit gezogen werden, wenn sich aus einer sehr großen ihl von Beobachtungen Zahlen ergeben, die mit den aus anderen Gründen scheinlicheren Molekulargewichten übereinstimmen.

G. Bodländer betont, daß sich aus dem osmotischen Druck einer festen ng schon deshalb nicht die Molekülezahl bestimmen läßt, da in einer orphen Mischung Moleküle der Formel AB_m denselben osmotischen Druck ben wie einfache Moleküle A, man kann daher die Größe des Kristall-küls nicht aus dem osmotischen Druck ermitteln.

Auch aus den bisherigen Löslichkeitsbestimmungen wäre kein sicherer iß auf die Größe der Kristallmoleküle im Vergleich zu den Gasmolekülen iehen. Die Beobachtungen, die bisher über Schmelzpunkt und Löslichkeit isomorphen Mischungen ausgeführt worden sind, deuten darauf hin, daß liese die Gas- und Lösungsgesetze nicht anwendbar sind. Die Konstitution isomorphen Mischungen wird erst aufgeklärt werden können, wenn ein eres zweckmäßig gewähltes Beobachtungsmaterial vorliegen wird. In keinem : haben die bisher vorliegenden Beobachtungen an isomorphen Mischungen Molekulargröße fester Stoffe im gemischten oder im reinen Zustande ein-lsfrei zu bestimmen gestattet.

Der Molekularzustand in konzentrierten flüssigen Lösungen ist sehr kom-ert und noch wenig aufgeklärt, es kann daher nach G. Bodländer aus der centration der flüssigen Lösungen die Menge der in ihnen vorhandenen ein-en undissoziierten Moleküle nicht erschlossen werden und können auch aus n Konzentrationen Schlüsse auf das Molekulargewicht der festen Mischung t gezogen werden.

Als Resultate seiner Betrachtungen gibt G. Bodländer schließlich folgendes Die Theorie der festen Lösungen hat bisher eine Bestätigung nur bei ge-en anomalen Mischungen gefunden, die mehr durch Adsorption als durch ekulare Durchdringung entstanden zu sein scheinen.

»Ein Schluß über die Größe der Kristallmoleküle kann erst dann gezogen den, wenn das Verteilungsverhältnis zwischen Kristall und Flüssigkeit für jede ekülart bekannt ist. Für die flüssigen Lösungen von Elektrolyten gibt nur Dissoziationstheorie die Möglichkeit, die Konzentration der einzelnen Mole-arten festzustellen.«

Nach A. Fock laufen die Bedenken G. Bodländers bezüglich der Lös-ikeit doch darauf hinaus, daß bei den angestellten Versuchen überall zu starke nzentrationen in Betracht kommen, dieser Einwand ist aber hinfällig, weil die isierten Molekulargewichtsbestimmungen dieselbe Basis haben wie das Gesetz Massenwirkung, welche für alle Konzentrationen gelte.

In einer späteren Arbeit[1] bekämpft A. Fock die Ansichten G. Bodländers, em er sich gegen die Deutung der F. W. Küsterschen Schmelzpunktsbestim-ngen isomorpher Mischungen wendet, insbesondere dagegen, daß solche völlig nogen schmelzen und betont, daß der Quotient $\frac{c}{x}$ im allgemeinen mit steigender nzentration wächst, der Quotient $\frac{c}{\sqrt{x}}$ dagegen abnimmt und schließt daher, daß : Moleküle in der festen Phase zwar größer sind als in der flüssigen, aber iner als doppelt so groß.

Da aber nach den Prinzipien der Kristallographie ein Kristall unmöglich ichzeitig aus einfachen und Doppelmolekülen bestehen kann, so wäre nur eine oder der andere Fall möglich, bei letzterem müßte aber ein starker enzerfall in der flüssigen Phase stattfinden, was unwahrscheinlich ist.

[1] N. J. f. Mineral. 1899, I, 71.

In einer späteren Notiz kommt dann G. BODLÄNDER[1] zu dem Schlusse, daß schon in der Lösung isomorphe Stoffe zum Teil zu komplexen Mischmolekülen zusammengetreten sind. Darauf weist die Löslichkeitsvermehrung gewisser Lösungen isomorpher Stoffe hin.

Immerhin sind die Einwände G. BODLÄNDERS beachtenswert, umsomehr als auch spätere Forschungen es nicht sicher erscheinen lassen, daß die isomorphen Mischungen als feste Lösungen zu betrachten sind (vergl. Kap. V). R. SCHENCK und FR. SCHNEIDER[2] wenden sich allerdings gegen die G. BODLÄNDERsche Auffassung und sind der Ansicht, daß für die Kristallgemische des p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol die Lösungsgesetze giltig sind, und ihre experimentellen Untersuchungen bestätigen, daß die Depression des Umwandlungspunkts der Konzentration von p-Azoxyanisol proportional ist, daher müssen isomorphe Mischungen flüssiger Kristalle als Lösungen betrachtet werden. Aus den Versuchen dieser Forscher, welche unternommen waren, um die Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Depression des Umwandlungspunktes der flüssigen Kristalle auf ihre Verwendbarkeit zu prüfen, geht immerhin hervor, daß die Grenzen, zwischen denen die Depressionskonstanten schwanken, ziemlich enge sind. Man kann darum mit G. HULETT den Schluß ziehen, daß der Verteilungskoeffizient zwischen der isotropen flüssigen und der anisotropen Modifikation des p-Azoxyanisols für viele Körper nahezu gleich ist. Die Verfasser meinen, daß, wenn die Regelmäßigkeit bezüglich des Verteilungskoeffizienten sich bestätigen sollte, dann auch die Bedenken gegen die Methode der Molekulargewichtsbestimmung schwinden müßten.

A. E. TUTTON[3] kommt zu dem Schlusse, daß der Kristallbaustein entweder mit dem chemischen Molekül ident ist, oder wahrscheinlicher höchstens aus ein bis fünf chemischen Molekülen, am wahrscheinlichsten aus einer noch kleineren Anzahl besteht, er ist also derselben Ansicht, wie A. FOCK, F. W. KÜSTER, W. WÜRFEL.

M. BRILLOUIN nimmt an, daß die Kristallmoleküle nur aus 4—5 chemischen Molekülen bestehen. (Ann. chim. Phys. 1895, 560.)

A. JOHNSEN macht darauf aufmerksam, daß zwischen der Größe des Kristallmoleküls und der Symmetrie ein Zusammenhang existieren müsse, und die Komplexe 1, 3, 5, 7, 9 mal so groß sein werden.

M. HERZ[4] schließt aus den bisherigen Forschungen, daß es solche Körper gibt, welche im festen Zustand die Molekulargröße ihrer Gasmoleküle beibehalten, dagegen auch solche, die Polymerisationen zeigen.

Immerhin wird es nicht mehr gestattet sein, Kristalle ohne weiteres anzunehmen, für welche der hundertfache Komplex in Anspruch genommen wird.

Die letzten Forschungen rühren von R. WEGSCHEIDER her.

R. WEGSCHEIDER[5] kritisiert die A. FOCKschen Resultate an Mischkristallen und obgleich er im Gegensatze zu G. BODLÄNDER in erster Linie den Satz, daß isomorphe Mischungen feste Lösungen sind, für erwiesen hält, kommt er doch zum gegenteiligen Resultate wie A. FOCK. R. WEGSCHEIDER schließt aus den Versuchen des letzteren Forschers, daß der Quotient $\frac{c}{x}$ unter 29 Fällen nur 4 solche zeige, in denen er konstant sei, während $\frac{x}{c^2}$ niemals konstant war, er kommt zu dem Schlusse, daß die Annahme zusammengesetzter Kristallmoleküle den Tatsachen besser als die Annahme einfacher Moleküle entspreche. Er betont, daß dies nicht im Widerspruche mit den Arbeiten von V. ROTHMUND[6] sei und stützt sich auf die Beobachtungen über die Umwandlung von KNO_3-haltigen NH_4NO_3 bei 30° von W. MÜLLER;[7] nach letzterem ist das Molekulargewicht

[1] N. J. f. Mineral. 1899, II, 181. — [2] Z. f. phys. Chem. XXIX, 551. — [3] Z. f. Krist. 27, 1896, 300. — [4] Samml. chem. Vorträge IV, 10. Heft, Stuttgart 1899. — [5] Festschrift, LUDWIG BOLTZMANN gewidmet 1904, p. 368. — [6] Z. f. phys. Chemie XXIV, 1897, 705. — [7] Z. f. phys. Chemie XXXI, 1899, 358.

NO_3 in der unterhalb 30° stabilen Modifikation $^4/_3$ desjenigen in der oberhalb en Form. Daraus würden sich die Formeln $(KNO_3)_4$ und $(KNO_3)_3$ ergeben.

Aber ein endgiltiges Resultat, ob Kristallmoleküle komplexer Natur sind oder , lässt sich heute nicht geben, die Wahrscheinlichkeit, daß aber größere kularkomplexe, etwa wie sie A. E. TUTTON annahm, 3—5 fache, vorkommen, och eine größere, und bei einigen heteromorphen Mineralien, wie Aragonit Calcit ist die Wahrscheinlichkeit dafür vorhanden (vergl. p. 40, Kap. IV). ı bei Silikaten dürften komplexere Moleküle wahrscheinlicher sein.[1] Im nsatze zu J. VOGT, welcher meint, daß bei Schmelzlösungen von Silikaten, betreffenden Silikate, Diopsid, Melilith, Anorthit, Olivin in gelöstem Zustande einfachen Molekülen bestehen, glaube ich, daß sie eher Komplexe sind.

J. L. VOGT erhielt dieses Resultat, indem er beobachtete Schmelzpunkt-:drigungen von jenen Silikaten in die VAN'T HOFFsche Formel

$$t = \frac{m}{M} \; \frac{0 \cdot 0198\, T^2}{q}$$

etzt und daraus das Molekulargewicht berechnet. Hier bedeuten m die An-Gramme gelösten Silikats in 100 g Lösungsmittel, M das gesuchte Molekular-icht des Silikats, q die Schmelzwärme für 1 g des Lösungsmittels und t die be-:htete Schmelzpunktsdepression. Nach Versuchen, die ich und MICHAËLA VUČNIK[2] eführt, ist aber für Silikatgemenge die praktische Anwendung dieser Formel haupt zweifelhaft, aber wenn das der Fall wäre, würden unsere Berechnungen n höheren Molekularkomplex jener Silikate wahrscheinlich machen. Es sind gens auch andere Momente, welche für Komplexität der Silikate sprechen.

Bei dem Übergange der Silikate vom flüssigen in festen Zustand dürfte aller ırscheinlichkeit nach Polymerisation stattfinden. Aus der Lage der Energie-aren kann man einen Schluß auf Polymerisationsvorgänge bei der Kristalli-›n ziehen, große Kristallisationswärme dürfte auf Polymerisation hinweisen, und tritt bei Silikaten ein; auch die große Unterkühlung deutet darauf hin, mög-erweise sind daher die festen Silikatmoleküle zum Teil sehr komplexe.[3]

J. VOGT ist der Ansicht, daß bei rascher Abkühlung unter gewöhnlichem ck aus Silikatschmelzen Mineralien von einfacher Konstitution entstehen, rend die der Tiefengesteine »mehr komplizierte Zusammensetzung zeigen«. htig scheint mir hierbei die Bemerkung zu sein, daß aus rasch abgekühlten lacken sich nur wenige, in ihrer Zusammensetzung meist einfache Silikate len. Daß diese aber (Olivin, Diopsid, Melilith) die kleinste Molekularformel en sollen, halte ich für unwahrscheinlich. Allerdings beobachtet man bei :kenen Schmelzen fast nie Polymorphie, polymorphe Körper brauchen aber ht polymer zu sein, wie J. VOGT meint. Viele Gründe sprechen dafür, daß festen Silikate eher ein großes Molekül besitzen (vergl. p. 137).

Kapitel IV.

Polymorphie.

Das Auftreten einer Substanz in verschiedenen Kristallarten wird Poly-orphie genannt.[4] Die Eigenschaft der Körper, in mehreren Formenreihen fzutreten wurde mit fortschreitender Untersuchung als eine weit verbreitete er-

1 Es ist aber nicht gestattet, beispielsweise die Formel der Hornblende gegenüber der des ıgites zu verdoppeln, es fehlen bei Silikaten vorläufig Anhaltspunkte für die einfache oder mehr-:he Formel. — 2 Zentralblatt f. Miner. 1904. — 3 Gerade Feldspathe und Diopsid zeigen große istallisationswärme. — 4 G. TSCHERMAK schlug vor, den Ausdruck polymorph auf die Substanz

kannt. Die polymorphen Körper wurden von O. LEHMANN in physikalisch-iso und chemisch-isomere eingeteilt. Jetzt trennen wir besser letztere von den p morphen gänzlich ab.

In früherer Zeit wurde ein Unterschied zwischen polymorphen und chem isomeren bei Mineralien nicht gemacht, da eben die Unterscheidung beider gut möglich war, später wurden polymorphe Körper in physikalisch-isomere chemisch-isomere eingeteilt (O. LEHMANN). Heute bezeichnen wir letztere mehr als polymorphe, sie sind prinzipiell von ersteren verschieden. K. SCHA unterschied mit W. OSTWALD die hylotropen Körper in chemisch-isomere und ph kalisch-isomere; er faßt aber den Begriff physikalisch-isomer weiter als den polymorphen, da er dazu auch die Aggregatzustände rechnet. In neuerer ist die Tendenz vorwaltend, den Ausdruck »physikalisch-isomer« auszumer In dieser Hinsicht sind zwar die Ansichten geteilt, doch überwiegt die, von d selben abzusehen. R. WEGSCHEIDER[2] meint, daß zu der Klasse der physikalis isomeren nicht nur eigentliche polymorphe, sondern auch optisch-isomere gehö also chemisch-idente und chemisch nicht-idente. Physikalische Isomerie k natürlich nur im festen, nicht im flüssigen Zustande vorkommen, beim Schw gibt es chemisch-isomere Arten neben physikalisch-isomeren. Auch W. OSTWALD sich gegen den Ausdruck physikalisch-isomer ausgesprochen. R. WEGSCHEID scheidet ferner die polymeren Körper von den polymorphen ab. Früher betra teten die Mineralogen einen großen Teil der polymorphen Körper als polyme da es aber schwer zu beweisen ist, ob bei Mineralien Polymerie auftritt, so w sich die Abtrennung polymerer Mineralien von polymorphen dermalen noch unmöglich erweisen, und wir sind daher vorläufig gezwungen, beide, trotz d prinzipiellen Gegensatzes, vorerst ungetrennt zu belassen. R. WEGSCHEIDER g auch eine Definition der polymorphen Körper als »feste Körper, welche m derselben Flüssigkeit zu einem Stoff vereinigt werden können«.

Der Unterschied zwischen Polymorphie und chemischer Isomerie liegt dari daß die Abkömmlinge polymorpher Körper wie ihre Lösungen, Dämpfe, Ze setzungsprodukte gleich sind, daher Polymorphie nur bei festen Phase auftreten kann. Die Unterscheidung der Polymorphie von Isomerie ist ab nicht immer leicht.

Da Dämpfe, Lösungen und Schmelzflüsse physikalisch isomerer Form identisch sind, so muß in der Lösung oder dem Schmelzfluß resp. Dampf jede der festen Formen, jede der beiden Modifikationen fortwachsen können, fall jene Aggregatzustände unterkühlt resp. übersättigt sind. Daraus ergibt sich ei Kriterium[3] welches darauf beruht, daß außer bei dem Umwandlungspunkt, be jeder Temperatur von den beiden Formen die eine freiwillig in die andere über gehen kann, was sofort eintritt, wenn sie mit dieser in Berührung gebracht wird Bei chemisch isomeren würden sich beide Formen gegen einander indifferent verhalten.

Allerdings kann die Fortwachsungsgeschwindigkeit einer Form im stark unterkühlten viskosem Schmelzfluß fast null werden, in der Nähe der Indifferenz temperatur ist die Umwandlungsgeschwindigkeit fast = 0.

R. WEGSCHEIDER[4] hat die Unterschiede zwischen chemischer Isomerie und Polymorphie präzisiert, und nimmt auch als chemisch isomer solche Stoffe an, welche zwar durchwegs identische Abkömmlinge liefern, bei denen aber die Reaktionsgeschwindigkeit unter gleichen Bedingungen sehr verschieden ist. Nach ihm wären solche Körper, bei denen die in der Nähe des Schmelzpunktes stabilen

anzuwenden und das Verhältnis der Mineralien, welche dieselbe chemische Zusammensetzung be sitzen, als Heteromorphie zu bezeichnen, demnach sind Calcit und Aragonit untereinander heteromorph. $CaCO_3$ ist dimorph.

1 LIEBIGs Ann. Bd. 300, 205. — 2 Wiener Akad. Sitz. Ber. 1901, II, p. 906. — 3 K. SCHAUM Die Arten der Isomerie, p. 26. — 4 Ber. d. Wiener Akad. Bd. 100, 1901, II, p. 906.

den niedrigeren Schmelzpunkt hat, auch zu den isomeren zu rechnen. R. WEGSCHEIDER existiert keine scharfe Grenze zwischen Isomerie und iorphie, die Identität der Abkömmlinge wäre nach ihm kein Beweis gegen Vorliegen von Isomerie, man ist daher auf die Identität der Schmelzen Lösungen angewiesen. Für Isomerie gibt es ein sicheres Kennzeichen, aber für Polymorphie.

G. BRUNI[1] macht auf den fundamentalen Unterschied zwischen polymorphen chemisch-isomeren, welche die Phasenlehre ergibt, aufmerksam; von zwei norphen Formen besitzt nur eine, von zwei chemisch-isomeren beide einen en Schmelzpunkt. Bei Gemischen der ersteren können eutektische Punkte realisiert werden, wohl aber bei letzteren. Es wäre also das Kennzeichen polymorphen Körper, daß man immer nur den Schmelzpunkt der einen oder nderen Kristallart erhält, aber keinen intermediären.

Allotropie. Für die Isomerie der Elemente hat man einen eigenen n geschaffen: Allotropie. Es ist dies nicht notwendig, und auch schon r als unzweckmäßig bezeichnet worden, z. B. von mir,[2] von K. SCHAUM und R. WEGSCHEIDER. Ich habe empfohlen, diesen Namen für die Beziehung Kristallzustandes zum amorphen Zustande zu benutzen, wie es auch ICHMAN[3] tat. Übrigens schließt der Name Allotropie sowohl polymorphe uch isomere Körper ein und ist daher unzweckmäßig.

Polymerie und Polymorphie. O. LEHMANN hielt (1887) die Ursache physikalischen Isomerie teils in der Polymerie, teils in der Metamerie gen. Später hat er den Satz ausgesprochen: Zeigen zwei Körper verschiedene allformen, so sind sie chemisch verschieden, sei es als atomistisch, sei es nolekulare Substanzen; dann gäbe es im Grunde genommen nur chemische ierie.[4] Wir haben aber früher gesehen, daß beim Übergang vom flüssigen sten Zustand auch keine Änderung der Molekülgröße unbedingt notwendig ist.

Wenn nun polymere Körper im Mineralreiche sicher vorkommen,[5] wir aber äufig kein Mittel haben, diese von den eigentlich polymorphen abzutrennen, st andererseits die Entscheidung, ob chemische Isomerie vorliegt, doch leichter. h den neueren Forschungen ist zwar die Frage, ob letztere überhaupt im eralreiche vorkommt, nicht entschieden, aber es sind gewiß nur wenige eralien, bei denen man chemische Isomerie als wahrscheinlich erachtet.

Nach R. WEGSCHEIDER[6] handelt es sich sicher um Isomerie und nicht um lymorphie, wenn der Schmelzpunkt der in der Nähe des Schmelzpunktes labilen rm höher als der Schmelzpunkt der unter gleichen Umständen stabileren ist. ist jedenfalls eine beachtenswerte Tatsache, daß polymorphe Substanzen unter n Mineralkörpern sehr häufig sind, während chemisch-isomere doch jedenfalls, nn sie überhaupt vorkommen, sehr selten sind; denn weder ist es sicher, daß : Verbindung Al_2SiO_5 chemisch isomer ist, noch ist dies, wie vermutet worden r, bei FeS_2 der Fall, dessen Modifikationen, Pyrit und Markasit nach den ntersuchungen von H. N. STOCKES[7] doch wahrscheinlich polymorph sind, da er : chemischen Unterschiede, die A. P. BROWN[8] gefunden, nicht bestätigen konnte.

Polymorphie und Schmelzerscheinung haben eine große Analogie,

---

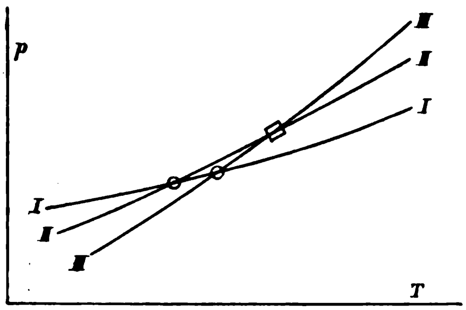
[1] Rendiconti Accad. Lincei, Rom 1902, 11, 386. [2] Chemische Mineralogie 1890, 19. [3] Journ. of Phys. Chem. 1, 1897, 69. — [4] G. WYROUBOFF, Bull. soc. min. 1885, Bd. 8, 8, ist ähnlicher Ansicht. — [5] Zu diesen rechnet G. TSCHERMAK auch Calcit und Aragonit. — R. WEGSCHEIDER erweitert allerdings das Gebiet der Isomerie, indem er zu den isomeren h diejenigen festen Formen rechnet, welche mit sehr verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit selben Abkömmlinge geben (l. c., 928), bei Annahme dieser Definition dürften auch bei eralien mehr isomere Körperanzunehmen sein. Nach F. M. JAEGER können zwischen Sub- ntionsisomeren ähnliche kristallographische Beziehungen bestehen, wie diejenigen, welche man heteromorphen Modifikationen einer polymorphen Substanz beobachtet (N. J. f. Min., 1903, 28). — [7] Bull. U. S. Geol. Survey N. 186. Washington 1901. — [8] Chemical News. 1895, 179.

es verläuft jedoch beim Übergang zweier polymorphen Arten der Umwa prozeß oft viel langsamer als beim Schmelzen resp. bei der Erstarrung.

Der Übergang von einem Aggregatzustand in den anderen ist natür dem Übergang von einer Kristallklasse in die andere deswegen analoger, Hauptursache in der verschiedenen Anordnung der Moleküle liegt; O. Le geht noch weiter, indem er sowohl polymorphe Modifikationen als a Aggregatzustände als chemisch verschiedene Körper auffaßt; er nahm aber noch Polymerie als Ursache der Polymorphie an. Dagegen bemerkt mi R. Wegscheider,[2] daß zwei derartige Körper allerdings verschiedenen inhalt besitzen, daß dies aber auch bei Körpern, welche sich nur du Temperatur unterscheiden, zutrifft.[3]

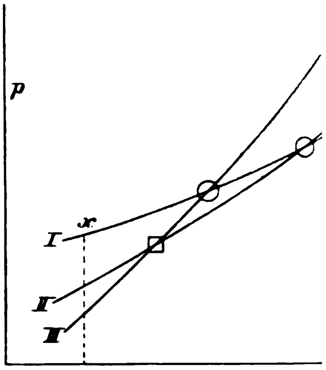
Einteilung polymorpher Körper.

O. Lehmann[4] teilte die polymorphen Körper in zwei Klassen: E trope und Monotrope ein; bei der ersten Kategorie (Schwefel) lie reversible Umwandlung vor, bei der zweiten nur eine einseitige, nämlich metastabilen Form in die stabile. Diese Einteilung hat viel Anklang ge



Monotrope Körper

Fig. 3.



Enantiotrope Körper

Fig. 4.

I Dampfdruckkurve der flüssigen Phase,
II, *III* Dampfdruckkurven der beiden festen Phasen,
□ Umwandlungspunkt,
○ Schmelzpunkte der festen Phasen.

der Unterschied ist aber, wie W. Ostwald[5] gezeigt hat, darin gelegen, den einen, den monotropen, der Umwandlungspunkt über dem Schme gelegen ist, während er bei den enantiotropen unter ihm liegt; bei den entzieht er sich also der Beobachtung. Es wird das durch die Lage der druckkurven illustriert, zwei polymorphe Modifikationen können im allge untereinander nicht im Gleichgewichte stehen, da der Dampf der Fo größerem Sublimationsdruck zu demjenigen mit geringerem hinüberdes würde und so eine Form auf Kosten der anderen wachsen würde; nur im punkt der beiden Dampfdruckkurven findet Gleichgewicht statt.[6] Daraus wir auch die Analogie polymorpher Körper mit Aggregatzuständen.

[1] l. c., p. 411. — [2] l. c., p. 915. — [3] In seinem neuesten Werke verteidigt O. l neuerdings seinen Standpunkt. — [4] Die Ansicht, daß der Unterschied dieser beiden in Polymerie resp. Metamerie begründet sei, erwies sich als nicht zutreffend. — [5] Let allgem. Chem. II, (2) 440, vergl. auch K. Schaum, Arten d. Isomerie. Marburg 1897. — [6] W. Theor. Chem. (4. Aufl.) 98.

Der Schnittpunkt zweier Dampfdruckkurven polymorpher Körper ist der ıwandlungspunkt; der Unterschied der enantiotropen und monotropen Körper aht nur auf der gegenseitigen Lage der Schmelz- und Umwandlungspunkte. : Fig. 3 gilt für die monotropen Körper, Fig. 4 für die enantiotropen.[1]

Im allgemeinen verhalten sich weitaus die meisten Körper so, es könnte ɪr doch Körper geben (dazu gehören vielleicht Augit und Hornblende), bei ıen der Umwandlungspunkt tiefer liegt und nicht wie es die Theorie erfordert; ıererseits kann es solche geben, bei denen überhaupt keine Umwandlung ttfindet.[2]

W. OSTWALD hat auch auf die Möglichkeit der mehrfachen Durchkreuzung · Dampfdruckkurven verwiesen, weit unterhalb des Schmelzpunktes könnte dann Temperaturgebiet liegen, in welchem der amorphe Körper Beständigkeit hat.

Einteilung G. TAMMANNS. — G. TAMMANN[3] erachtet die Einteilung LEHMANNS für unzureichend, insbesondere mit Rücksicht auf das Verhalten ymorpher Körper bei hohem Drucke. Es gibt auch Kristalle, die in ein und nselben Zustandsfelde so stabil sind, daß man sie ihrer Stabilität nach nicht erscheiden kann, solche Kristalle sind bei höherer Temperatur enantiotrop, . niedrigen Temperaturen befinden sie sich im Pseudogleichgewicht. Zur Einlung polymorpher Körper zieht G. TAMMANN die Stabilität der Kristallarten an, und unterscheidet 1) Kristalle, die in einem gewissen Zustandsfelde absolut bil sind. 2) Kristalle, die kein Zustandsfeld absoluter Stabilität haben. Kristalle, die in einem und demselben Zustandsfelde so stabil sind, daß man der Stabilität nach nicht unterscheiden kann. Die letzteren können in LEHMANNS Systematik nicht untergebracht werden.

Unterschiede polymorpher Modifikationen.

Wir kennen sowohl polymorphe Körper, welche verschiedenen Symmetrieıd haben, als auch solche, welche sich nur durch verschiedene Kristallreihe, o verschiedenes Achsenverhältnis, von einander unterscheiden. Es kann also die lymorphie sich durch verschiedene Kristallklassen oder innerhalb derselben ırch verschiedene Formenreihe äußern.

Weitere Unterschiede beziehen sich auf Dichte, Härte, optische Konstanten, ırbe, dann auf Verschiedenheit der Löslichkeit, der Lösungs- und Oxydationsärmen, spezifischen Wärmen, Schmelzpunkte, Leitfähigkeit.[4] Die Kristallisationsschwindigkeiten sind verschieden.

Löslichkeit. — Die hylotropen Substanzen haben im Umwandlungspunkte ie gleiche Löslichkeit, außerhalb derselben muß sie verschieden sein und die eständigere Form die kleinere Löslichkeit haben.[5] Die Lösungslinie ines Stoffes, der eine polymorphe Umwandlung erleidet, muß bei der Umwandıngstemperatur einen Knick haben. Das Verhältnis der Löslichkeit der beiden 'ormen ist von der Natur des Lösungsmittels unabhängig. VAN'T HOFF[6] formuiert dies in folgender Weise: Polymorphe Modifikationen haben ein konstantes, lem Quotienten der Maximaltensionen entsprechendes Löslichkeitsverhältnis, falls s sich um Lösungsmittel handelt, die so wenig aufnehmen, daß die Gesetze ler verdünnten Lösungen anwendbar sind, er leitet es ab von der Beziehung

---

1 Da diese Unterscheidung auch für Mineralogen wichtig, teile ich die in vielen Werken eproduzierte graphische Darstellung nochmals mit (nach W. OSTWALD, II, (2) 443). — 2 H. W. BAKıUIS-ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte I, p. 178. — 3 l. c., p. 101. — 4 Bezüglich des ıeitvermögens wissen wir, daß polymorphe Verbindungen entsprechend ihrer Löslichkeit in dieser Iinsicht sehr verschieden sind, nach J. BEIJERINCK scheint in der Regel der bessere Leiter die bei öherer Temperatur entstandene oder stabile Modifikation einer monotropen Substanz zu sein. Bei enantiotropen Körpern besitzt die bei gewöhnlicher Temperatur labile Form anscheinend ach den geringsten Widerstand. (J. BEIJERINCK, N. J. f. Min. Beil. Bd. XI, 470.) — 5 W. OSTWALD, Allg. Chem. II (2) 860. — 6 J. H. VAN'T HOFF, Vorlesungen 2. Heft 130.

$$\frac{dlC}{dT} = \frac{Q}{2T^2},$$

worin bedeuten lC den natürlichen Logarithmus der Löslichkeit, Q die Lös-wärme pro g-Molekül und T die absolute Temperatur. Es ergibt sich

$$ln\frac{C_2}{C_1} = \int_T^P \frac{q\,dT}{2T^2},$$

wobei das zweite Glied unabhängig vom Lösungsmittel eine konstante Größe und worin $\frac{C_2}{C_1}$ das Verhältnis der Löslichkeiten der beiden polymorphen Mo-kationen, P ihre Umwandlungstemperatur und q die Umwandlungswärme einen Form in die andere, d. h. den Unterschied ihrer Lösungswärmen bede

Beständigkeit der Kristallarten. — Nach W. OSTWALD[1] wird be Übergang eines Zustandes in einen stabileren nicht der unter den vorhande Verhältnissen stabilste aufgesucht, sondern der nächstliegende. Die Reihenfo der Beständigkeit der verschiedenen Formen eines Stoffes ist durch die We seiner freien Energie (d. i. das Arbeitsvermögen bei konstanter Temperatur) b stimmt, dergestalt, daß die Form mit der größten freien Energie die gering Beständigkeit hat, und umgekehrt; die Reihenfolge der freien Energie läßt sic nun am einfachsten durch die Konzentration in einer zweiten Phase von ver änderlicher Konzentration, also im Dampfe oder in einer Lösung, feststellen; daher hat die Form mit dem größten Dampfdruck oder der größten Löslichkeit die größte freie Energie.

Nach J. H. VAN'T HOFF[2] ist die in höherer Temperatur stabile Form di jenige mit größerer spezifischer Wärme und mit geringerer Dichte, dies ist au bei den Umwandlungen der Elemente oder polymorphen Verbindungen zu beachte

Kritischer Punkt bei polymorphen Formen. — Nach W. OSTWA läßt sich bei Verfolgung der Temperatur-Druck-Kurve auch bei polymorphe Körpern das Auftreten eines kritischen Punktes erwarten, welcher jedoch üb oder unter dem kritischen Schmelzpunkt gelegen sein kann. Bei Annäheru an jenen Punkt würden die spezifischen Volume beider einander näher komme die Kristallform und die Symmetrieverhältnisse aller Eigenschaften müßten übe einstimmen, aus weniger symmetrischen Arten würden symmetrische entstehen und die Umwandlungswärme müsste gleichzeitig Null werden.[3] Danach würden alle Kristalle bei Annäherung an diesen Punkt isotrop werden.

Beziehungen zwischen Stabilität und Symmetrie der Kristalle. — Die Tatsache, daß von zwei heteromorphen Modifikationen eines Stoffes in der Natur die eine unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturbedingungen die weit häufigere, also anscheinend stabilere ist, hat Vergleiche zwischen diesen stabileren Modifikationen und den weniger stabilen bezüglich der Kristallform angeregt. Man kann nun allerdings die Beobachtung machen, daß reguläre Kristallarten (z. B. bei FeS_2, ZnS, As_2O_3, Sb_2O_3,) und überhaupt solche von höherer Symmetrie stabiler sind, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur und Druck, auch ihre Dichte ist oft größer.

Nach R. PRENDEL[4] zeigen bei dimorphen Modifikationen die mehr symmetrischen eine große Stabilität, was er aus der Häufigkeit des Vorkommens regulärer und überhaupt höher symmetrischer Kristalle gegenüber den weniger symmetrischen desselben Stoffes zu erklären versucht, er betont auch, daß der Dimorphismus im Mineralreiche am meisten unter denjenigen Arten verbreitet

[1] Z. f. phys. Ch. XXII, 1897, p. 307. — [2] J. H. VAN'T HOFF, Festschrift L. BOLTZMANN p. 239. — [3] Allg. Chem. II, 426. — [4] Vergl. jedoch damit die Reihenfolge J. BECKENKAMP's unten.

ei denen eine Modifikation im tesseralen System kristallisiert, er bringt dies usammenhang mit dem Gesetz von P. CURIE, das diejenigen Gestalten, ie einer Kugel näher stehen, die stabileren seien. Doch läßt sich ein allines Gesetz bezüglich Stabilität und Symmetrie nicht aufstellen.[1]

. Auch bezüglich des Zusammenhanges der Symmetrie einer Kristallart und Temperaturen ihres Stabilitätsfeldes wurden Vermutungen gemacht. Sehr teigt mit der Temperatur die Symmetrie des Körpers, z. B. bei den ten von Kalium, Ammonium, Thallium, bei Leucit und Boracit, in anderen n, wie beim Schwefel, findet das umgekehrte statt.

In der Natur ist deutlich ein Streben nach höherer Symmetrie zu beobachten, eigt sich dies nicht bloß in den pseudosymmetrischen Kristallen und auch : bloß in dem Bestreben vieler Kristalle durch polysynthetische Zwillingsmg Komplexe von höherer Symmetrie nachzuahmen, sondern auch die nie lehrt schon seit längerer Zeit, daß in vielen Fällen, wo mehrere isomere indungen in einem gewissen Prozesse gleichzeitig entstehen können, öfters mehrsymmetrischen Moleküle bevorzugt erscheinen, und in größerer Menge ehen. (F. JAEGER.[2])

Nach J. BECKENKAMP[3] läßt sich bei polymorphen enantiotropen Umwanden eine Stufenfolge beobachten, derart, daß bei Temperaturerhöhung die ere Stufe begünstigt wird. Die Reihenfolge ist: 1. rhombisch, 2. monoklin, riklin, 4. tetragonal, 5. hexagonal, 6. regulär.

Enantiotrope Körper.

Charakteristisch für polymorphe Körper ist die Umwandlungsfähigkeit, che nur einseitig oder auch umkehrbar sein kann; durch geringe Temperaturinderung kann Umwandlung der einen Form in die andere stattfinden.

Nur bei enantiotropen Stoffen kann ein Gleichgewicht zwischen zwei festen men bestehen. Der Umwandlungspunkt[4] ist der, bei welchem zwei feste men nebeneinander bestehen können, wie beim Schmelzpunkt die feste und flüssige Phase. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Umwandlung stattlet, ist bei verschiedenen Stoffen sehr verschieden, sie ist im allgemeinen iner als beim Übergange vom festen in flüssigen Zustand. Manche Körper gen mehrere Kristallphasen, von denen einzelne zu einander enantiotrop, andere genseitig monotrop sind, wie dies bei Schwefel stattfindet.

Wärmeerscheinungen bei der Umwandlung.

Bei dem Druck von 1 Atmosphäre vollzieht sich der Übergang aus der i niederer Temperatur stabilen Form in die bei höherer stabile unter Wärmesorption, der umgekehrte Vorgang unter Wärmeentwicklung, in letzterem Fall t die neue Modifikation zumeist geringere spezifische Wärme und höheres ezifisches Gewicht. Ammoniumnitrat gibt bei dem Übergang vom reguen System in das rhomboëdrische bei 124° eine Wärmeentwicklung von 11,86 cal. o kg, bei 82,5° wird es rhombisch unter Abgabe von 5,33 cal., bei 31° rhombisch ter Abgabe von 5,02 cal., nach M. BELLATI und R. ROMANESE,[5] vergl. auch TAMMANN, l. c., p. 300.

Bei der gegenseitigen Umwandlung treten Volumänderungen auf, die er keiner Regel folgen. Bei enantiotropen Körpern ist die eine oder die dere Art stabil je nachdem die Temperatur unter oder über der Umwandlungsmperatur liegt; über der Umwandlungstemperatur tritt Wärmebindung, unter

---

[1] Z. f. Krist. 1890, 480. — [2] F. M. JAEGER, Z. f. Krist. 38, p. 592, 1903. — [3] Z. f. st. 36, 1902. — [4] Von einem Umwandlungspunkt kann man nach O. LEHMANN nur bei atiotropen Körpern sprechen (flüssige Kristalle). — [5] Atti Istituto Veneto 6, 1051, 7, 1051.

derselben ist die Umwandlung mit Wärmeentbindung verbunden. Man kann aber die Umwandlungstemperatur in beiden Richtungen überschreiten und wie bei dem Schmelzen und Erstarren kann man Überkaltung, schwer Überhitzung herbeiführen, so gelingt es schwerer, rhombischen Schwefel zu überhitzen. (D. GERNEZ.)

Falls mehr als zwei enantiotrope Formen vorkommen, kann es metastabile Umwandlungspunkte geben, obgleich sie bisher nicht beobachtet sind.[1]

Methoden zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur zweier polymorphen Modifikationen.

BAKHUIS ROOZEBOOM[2] teilt die Methoden zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur in zweierlei Arten: Differenzmethoden und Identitätsmethoden. Unter ersterer Kategorie versteht er solche, die darauf abzielen, eine physikalische Eigenschaft diesseits und jenseits der Umwandlungstemperatur zu bestimmen und durch die plötzliche Änderung, welche diese bei der Umwandlung erfährt, den entsprechenden Punkt zu bestimmen.

Die zweite Art von Methoden geht davon aus, daß bei der Umwandlungstemperatur beide polymorphen Formen im Gleichgewicht sind, man wird diese Temperatur daran erkennen, daß das Umwandlungsbestreben der beiden Formen daselbst Null oder ihre Wirkung nach außen (Potential) gleich geworden ist.[3]

Die Methoden selbst sind die thermische, optische Methode, die Löslichkeitsmethode, die dilatometrische und die elektrische Methode. Bei Mineralien kommen vorwiegend nur die optische und die dilatometrische in Betracht, letztere ist bisher nur bei wenigen Mineralien in Anwendung gekommen. Die Löslichkeitsmethode ist nur in seltenen Fällen anwendbar, ebensowenig wie die thermische und auch die elektrische ist bisher nur in wenigen Fällen versucht worden, da die Mineralogen sich bisher nur mit der optischen Methode begnügt haben, immerhin würde vielleicht gerade die Anwendung der anderen Methoden mitunter von Nutzen sein.

Die thermische Methode gründet sich auf die Energiedifferenz beider Arten. M. L. FRANKENHEIM wendet die Verzögerung im Gange der Abkühlung zum Aufsuchen des Umwandlungspunktes auf. Die unter der Umwandlungstemperatur stabile Form geht in die andere unter Wärmeverbrauch und umgekehrt die Form, welche oberhalb der Umwandlungstemperatur stabil ist, in die zweite unter Wärmeentwicklung über. So fand W. HITTORF[4] bei Cu_2S und Ag_2S bei Temperaturen von 105^0 und 175^0 Umwandlungen, die man auf optischem Wege nicht beobachtet. Die Umwandlung von KNO_3, NH_4NO_3 haben auf diese Weise M. BELLATI und R. ROMANESE studiert.[5]

Bei Mineralien dürfte sie selten zur Anwendung gelangen.

Die dilatometrische Methode ist von LE CHATELIER[6] bei den Modifikationen der Kieselsäure (SiO_2) angewandt worden, es wurde die lineare Volumenänderung gemessen, L. T. REICHER[7] wendet das Dilatometer beim Schwefel, W. MEYERHOFFER[8] bei Borazit an.

Optische Methode.

Von Mineralogen ist bisher vorherrschend diese angewandt worden, insbesondere seit O. LEHMANN[9] durch sein Kristallisationsmikroskop sie zu einer genauen machte. Eine sehr praktische Vorrichtung rührt von W. SCHWARZ[10] her. Durch die Anpassung eines elektrischen Ofens an das gewöhnliche von Minera-

1 ROOZEBOOM l. c., p. 156. — 2 l. c., p. 112. — 3 ROOZEBOOM l. c. 121. — 4 Pogg. Ann. **84**, 1851, 1. — 5 Atti Istituto Veneto **6**, 1051, **7**, 1051. — 6 C. R. 1889, 97. — 7 Z. f. Krist. **8**, 1884, 593. — 8 Z. f. phys. Chem. XXIX, 664, 1899. — 9 Molekularphysik I, 149. — 10 Umkehrbare Verbindungen. Inaug. Dissert. Göttingen 1895.

ı gebrauchte Mikroskop habe ich[1] es ermöglicht, die Umwandlungstemperatur bei Temperaturen bis zu 1200^0 zu bestimmen (vergl. p. 130).

Bei der optischen Methode beobachtet man direkt die Umwandlung durch rung der Kristallform, durch die optischen Eigenschaften: Auslöschung, pelbrechung, mitunter sogar Änderung der Zirkularpolarisation, wie sie Le telier[2] bei Quarz beobachtete. Auch in der Farbe, im Brechungsquotienten Unterschiede zu beobachten.

Es gibt eine Anzahl Substanzen, welche bei einer bestimmten Temperatur Umwandlung ihrer optischen Eigenschaften zeigen, ohne ihre Kristallform ndern, z. B. Borazit, Leucit, Leadhillit. Bei Abkühlung zeigen sie dann ler optische Erscheinungen, wie sie der ursprünglichen Form entsprechen. he gehören zu den enantiotropen.

Die elektrische Methode durch Bestimmung der Leitfähigkeit wurde h W. Hittorf[3] bei Ag_2 S und Cu_2S angewandt, wobei bei 175^0 resp. 105^0 eine dliche Zunahme der Leitfähigkeit eintrat; durch M. Bellati und G. Lussana le ähnliches bei den entsprechenden Seleniden gefunden.[4] Eine andere hode von E. Cohen[5] dürfte für Mineralien wenig in betracht kommen.

Die Löslichkeitsmethoden. Die Umwandlungstemperatur wird durch ein fügtes Lösungsmittel nicht geändert, da bei dieser Temperatur die Löslichen beider Modifikationen gleich sind. Eine Anwendung dieser Methode bei eralien ist mir nicht bekannt.

Verhalten der monotropen Stoffe.

Bei diesen ist die eine Form immer stabil, die andere dagegen stets weniger oil, es entsprechen also die monotropen Körper der ersten Klasse in G. Tammans Einteilung. Die weniger stabile Form hat den höchsten Dampfdruck, Schmelzpunkt liegt niedriger als der der stabilen.

Von den beiden Formen hat die stabilere Form die kleinere Löslichkeit, l zumeist größere Dichte, von letzterem gibt es Ausnahmen, da unterhalb er Umwandlungstemperatur die metastabile Phase die dichtere sein kann. Die bilere Form hat größere Schmelzwärme.[6]

Die früher erwähnte Regel W. Ostwalds bezüglich der Lage der Schmelznkte und des Umwandlungspunktes stimmt auch mit der Umwandlungsgewindigkeit der metastabilen Form überein. Unterhalb einer gewissen Indifferenznperatur verhalten sich beide Modifikationen gleichgiltig gegeneinander, selbst i inniger Berührung; erwärmt man über diese Temperatur, so schreitet die nwandlung, falls beide Modifikationen im Kontakt sind, um so rascher weiter, mehr man erhitzt; erhitzt man die beiden Modifikationen isoliert über die differenztemperatur, so ist eine gewisse Überhitzung möglich,[7] durch Ritzen oder schüttern kann die Umwandlung eingeleitet werden.

Die Umwandlung der labilen Form in die stabile ist mit Wärmeentwicklung orhanden, weil sie eine Umwandlung unterhalb einer Umwandlungstemperatur t; solche Fälle, wo Wärme frei wird, sind beobachtet. Die Geschwindigkeit er Umwandlung kann sehr verschieden sein, in der Nähe des Umwandlungsınktes ist sie sehr groß, bei tiefer Temperatur ist sie fast Null, aber auch bei ittlerer Temperatur kann dies eintreffen, z. B. bei Hexachlorketodihydrobenzol,[8] ei welchem jahrelang die beiden monotropen Substanzen in Berührung stehen önnen, ohne daß Umwandlung eintritt, ähnliches dürfte auch bei Mineralien der ıll sein, z. B. bei $CaCO_3$. Solche gehören wohl zu den Pseudogleichgewichten.

[1] Anz. d. K. Akad. Wien 1903, 17. Dez. — [2] C. R. 1889, 97. — [3] Pogg. Ann. **84**, 1, 51. — [4] Atti del Istituto veneto etc. **6**, 189. — [5] Z. f. Elektrochemie **6**, 1899, 85. — H. W. Bakhuis-Roozeboom, l. c., p. 163. — [7] O. Lehmann, l. c., p. 193. — [8] K. Schaum, c., p. 219.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Körper wächst auch mit Unterkühlung, um später wieder abzunehmen.

Bei enantiotropen Stoffen bekommt man beim Abkühlen von Schmel zumeist die bei höherer Temperatur stabile Form, bei monotropen kann zuerst eine Form mit niedrigerem Schmelzpunkte auftreten, dies hängt mit d Kristallisationsvermögen und der Kristallisationsgeschwindigkeit zusammen, w diese für die stabile Form sehr viel größer sind, wie für die weniger stab so wird letztere kaum auftreten. Bei geringerem Unterschied kann bei rasc Abkühlung aber letztere sich abscheiden, wenn die Umwandlungsgeschwindig in Bezug auf die beständige Form genügend klein ist.[1]

Der Satz W. Ostwalds, daß beim Verlassen eines unbeständigen Zustand ein Körper nicht den beständigsten, sondern den zunächst beständigen aufsuc hat zwar nach H. W. Roozeboom nicht allgemeine Gültigkeit, trifft aber doch den meisten Fällen zu.

Nach R. Schenck[2] läßt sich auch bei monotropen Modifikationen der U wandlungspunkt durch Benützung der Schmelzwärme und der auf Seite 19 e wähnten J. H. van't Hoffschen Formel der Gefrierpunktsveränderung $\Delta = 0 \cdot 02 \frac{T}{r}$ ermitteln, wenn die Schmelzpunkte nicht sehr weit von einander entfernt sind fü beide Modifikationen, und wenn der Umwandlungspunkt in der Nähe des Schmelz punktes liegt.

Pseudogleichgewicht. Die Umwandlungen polymorpher Körper trete wie wir gesehen haben, bei bestimmter Temperatur und bestimmten Druc plötzlich ein. Auf Gleichgewichtskurven, die sich über ein sehr großes Tem peraturintervall erstrecken, kann die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen mi geringerer Geschwindigkeit eintreten. Es geht die Gleichgewichtskurve allmählic in ein Zustandsfeld über, auf dem beide Phasen stabil erscheinen, die zwe Phasen sind auf dem Zustandsfeld der Pseudogleichgewichte als in langsame Umwandlung begriffen aufzufassen.

Einen solchen Fall beschreibt G. Tammann[3] beim Phenol, die Umwand lungskurve der beiden Kristallarten ist bis gegen 30° eine Kurve reversible Gleichgewichts, bei niedrigeren Temperaturen spaltet sie sich in ein Bünde von Kurven; zwischen den Limitkurven ist ein Zustandsfeld, in welchem zwe Phasen in engster Berührung mit einander lange Zeit koexistenzfähig sind.

Nach H. W. Bakhuis-Roozeboom gibt es pseudomonotrope Körper di keinen Umwandlungspunkt in der Richtung höherer Temperaturen aufweisen.

Vielleicht gehören hierher polymorphe Arten, die sich gleichzeitig in eine Lösung bilden.[4]

Um nun bei polymorphen Kristallarten oder auch bei einem Körper, de in einer amorphen und in einer kristallisierten Phase vorkommt, zu entscheide ob ein ähnlicher Fall wie bei Phenol vorliegt, muß nach G. Tammann gezeigt werden, daß sich bei Erhöhung des Druckes die dichtere Phase bildet, und daß bei Erhöhung der Temperatur bei kleinen Drucken die dichtere Phase in die weniger dichte übergeht.

Auch in der Natur gibt es Stoffe, welche bei gewöhnlicher Temperatu in zwei Modifikationen vorkommen, und die mit einander in Berührung sei können ohne sich umzuwandeln; bei Erhitzung der dichteren Form geht sie i die weniger dichte über, ohne daß eine umgekehrte Umwandlung bei der Ab kühlung eintreten konnte; das wären also pseudomonotrope Stoffe, zu diesen rechne H. W. Roozeboom Diamant und Graphit, vielleicht gehören hierher Calcit un Aragonit. J. H. van't Hoff ist der Ansicht, daß bei solchen Körpern, bei dene

1 H. W. Bakhuis-Roozeboom, l. c., p. 163. — 2 Z. f. phys. Chemie XXXIII, 190 p. 445. — 3 l. c. p. 108. — 4 Z. f. Krist. 1904, 38, 501.

mwandlungsgeschwindigkeit null ist, in ihrer Härte ein Grund dieses Vers gelegen ist.

Einfluß des Druckes auf die Umwandlung polymorpher Körper.

Die Umwandlungstemperatur zweier polymorpher Körper ist vom Drucke gig, je nachdem Volumenverminderung oder Vergrößerung stattfindet, wird Jmwandlungstemperatur fallen oder steigen. Bei gewöhnlicher Temperatur elte W. Spring durch Druckerhöhung monoklinen Schwefel in rhombischen um, r Zustand bleibt dann auch bei der Rückkehr zu niedrigen Drucken bestehen.[1]

Da der Unterschied monotroper und enantiotroper Körper von der Lage Jmwandlungspunktes zur Schmelzkurve abhängt und jener bei Druckänderung hoben wird, so könnte ein Körper je nach dem Druck monotrop oder enantiosein. Der Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperatur ist von dem alten des Körpers abhängig, ob nämlich die Umwandlung mit einer Volumeninderung oder umgekehrt mit einer Vergrößerung des Volumen verbunden ist, rsteren Fall würde die Umwandlungstemperatur sinken, im zweiten steigen; naben also ganz dieselben Verhältnisse wie beim Schmelzen eines festen ers. Man hat auch hier die Formel

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v\, T}{q}$$

wenden, wobei q die Umwandlungswärme und Δv die Volumenzunahme der Umwandlung, T die Umwandlungstemperatur und p den Druck bedeuten.

Der Schwefel zeigt nach L. Th. Reicher[2] eine Erhöhung der Umwandlungseratur von rhombischen in monoklinen Schwefel von 0,05° per Atmosphäre. stimmt vollkommen überein mit der Formel

$$\frac{dT}{dp} = 24{,}25\,\frac{T(\sigma - \tau)}{1000\, q}$$

σ und τ sind die spezifischen Volumina des monoklinen und rhombischen wefels bei der Umwandlungstemperatur $T = 273 + 95{,}6^0$, $\sigma - \tau = 0{,}0126$ ccm, t die bei der Umwandlung von 1 g Schwefel absorbierte Wärme im Kalorien 2,52 Kal.,[3] daraus wird $\frac{dT}{dp} = 0{,}045^0$ (vergl. p. 32).

J. Morosewicz[4] will aber durch den Einfluß des Druckes, welchen in em Glasofen die höheren Glasteile auf die unteren ausüben, Verschiedenheiten der Mineralausscheidung bei dimorphen Varietäten, z. B. Wollastonit und hexaalem Kalksilikat erklären. Es ist aber kaum anzunehmen, daß ein so geringer uck, der nicht einmal einer Atmosphäre gleichkommt, solche Unterschiede rvorbringen kann, wohl aber ist die Ausscheidungstemperatur maßgebend. Wollonit hat im Gemenge mit Fluorcalcium einen geringeren Schmelzpunkt als ollastonit allein, ebenso scheidet sich aus einem Gemenge von kieselsaurem atron und borsaurem Calcium Wollastonit bei niedriger Temperatur aus.[5] Der uck ist hier einflußlos.

W. Nernst[6] hat die Meinung ausgesprochen, daß unter dem ungeheuren uck erkaltender Gesteine Modifikationen entstehen konnten, deren Darstellung Laboratorium bisher nicht gelang, weil man die Bedingungen ihrer Bildung ht herzustellen vermochte.

G. Tammann hat ebenfalls die im Innern der Erde vor sich gehenden Umndlungsvorgänge polymorpher Kristallarten im Auge, wenn er die bei der

---

1 Vergl. H. W. Bakhuis-Roozeboom, l. c., p. 140. — 2 Z. f. Krist. 8, 1884, 593. — 3 Vgl. p. 32 die Bestimmungen G. Tammanns an Schwefel. — 4 Min. Mitt. 1899. — 5 Hussak, Ber. d. niederrh. Ges. Bonn 1887. — 6 Th. Ch. III. Aufl., p. 585.

Umwandlung eintretende Volumenänderung als Ursache von Erdbeben in B zieht, hierzu ist aber zu bemerken, daß gerade bei Silikaten polymorph wandlungen nicht häufig sind, wenigstens bei jenen, welche die Hauptmas Gesteine bilden, eher dürfte an hylotrope Umwandlungen, wie beim Zerf Granats (siehe p. 158) oder bei der Bildung von Zoisit zu denken sein bei Augit und Hornblende wäre polymorphe Umwandlung möglich. (Über etwaigen Einfluß der Bildung polymorpher Kristallarten bei der Abkühlung Erdkörpers siehe Kap. XIV, p. 150).

Pseudosymmetrische Stoffe. — Außer den polymorphen Körpe sich durch Kristallform, Härte, Dichte, Löslichkeit, Schmelzpunkte etc. scheiden, kennen wir noch Körper, die nur kristallographische Unterschiede sonst aber vollkommen ident sind, sie können nicht mit den polymorphen fiziert werden; G. Wyrouboff hat sie als pseudosymmetrische bezeichnet kann sie auch geometrisch isomere nennen. Statt eines diskontinuie Überganges, wie ihn die polymorphen Körper zeigen, tritt bei ihnen ein s Übergang auf, der Unterschied bezieht sich aber nur auf die Kristallform; Körper sind aber auch schwer von den wirklich polymorphen zu untersch da auch solche bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften sich wenig scheiden können.[1] Zu den pseudosymmetrischen gehört auch der Kalif $KAlSi_3O_8$. P. Groth bezeichnet solche Körper als polysymmetrische (s. Na

Eine solche merkwürdige Art polymorpher Körper beschreibt B. Gossn den Sulfaten: $HTl_3(SO_4)_2$ und $HK_3(SO_4)_2$ sowie $H(NH_4)_3(SO_4)_2$, welche einander isodimorphe sind. Sie zeigen sich in zwei Kristallarten, monok Zimmertemperatur, trigonal bei erhöhter Temperatur. Der Verlauf der Umwa zeigt jedoch einen stetigen Übergang; bei dem Ammoniaksalz beginnt die Zw lamellierung bei 50° und schreitet mit der Temperatur langsam weiter, de der Verzwilligung ändert sich mit der Temperatur. Diese Körper sind polymorphen, sondern pseudosymmetrische. Die Umlagerung kann durch peratur- oder Druckänderung bewirkt werden.

Optisch-Isomere. Viele Körper zeigen nur in Lösung Unterschie züglich der Zirkularpolarisation; was die eigentlich optisch isomeren anb die sich nur in ihren Lösungen durch den Sinn der Drehung unterscheid liegt deren Untersuchung außerhalb unseres Gebietes.

Zu den optisch isomeren rechnet jedoch F. Wallérant[2] solche Min welche keine Unterschiede der geometrischen Symmetrie zeigen, aber be der Zirkularpolarisation sich unterscheiden, dies wären also rechts drehender und links drehender, (auch Zinnober). Weiter rechnet er dazu Orthokl symmetrischen und normalsymmetrischen Axen.

Einfluß der Lösungsgenossen auf die Entstehung polymorpher Fo

Die Bedingungen, welche die eine oder andere Kristallart erzeugen k sind meist in der Temperatur zu suchen, doch gibt es auch andere Ei die Beschaffenheit des Mediums, aus dem sie in wässerigen Lösungen kristall was auch, obwohl seltener, für Schmelzen gelten kann. Insbesondere hat n wässerigen Lösungen in den Lösungsgenossen einen Einfluß gefunde die bei Calciumkarbonat zuerst durch G. Rose konstatiert wurde (vergl. Ka über den Einfluß der Lösungsgenossen). Auch das Lösungsmittel, eben Konzentration selbst, kann den Untersuchungen von W. Muthmann[3] zufol Einfluß sein.

[1] B. Gossner, Z. f. Krist., **37**, 1903; vergl. Nachtrag. — [2] Bull. soc. min **21**, p. 188. — [3] Z. f. Kryst. 1890, **17**; vergl. auch A. Arzruni, l. c., p. 64.

Beispiele aus dem Mineralreich.

Schwefel.

efel kommt in der Natur nur in zwei Formen vor, der stabilen rhom-
n größerer Dichte 2,07 und der labilen monoklinen (Dichte 1,98), aber nur ganz ausnahmsweise beobachtet worden, sie ist die löslichere. ibrigen Schwefelmodifikationen kommen in der Natur nicht vor, ihre Zahl r groß zu sein. R. BRAUNS erwähnt deren noch 8, wovon 6 kristallisierte. Verhältnisse bei monoklinen und rhombischen Schwefel wurden von :HER, D. GERNEZ, P. DUHEM u. a. genau studiert.[1] Über die Umwandlungs-gkeit vergl. die Arbeiten von D. GERNEZ.

mbischer Schwefel kann sich in der Natur sowohl aus Lösungen als auch :lzfluß und durch Sublimation bilden. Der Umwandlungspunkt liegt bei ındlung des monoklinen in rhombischen Schwefel bei 95,6° C, kann ›chritten werden.

ıokliner Schwefel geht allmählich spontan in rhombischen über, unter t monokliner Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur in rhombischen über. RAUNS[2] hat neue Beobachtungen fel angestellt und unterscheidet ationen: 1) rhombischer octaëd- monokliner prismatischer, 3) kon- ıchaliger, 4) radialfaseriger mono- ıfre nacré, D. GERNEZ), 5) radial- rhombischer, 6) trichitischer, iner in sechseckigen Täfelchen (M. N), 8) rhomboëdrischer (R. ENGEL). rzu kommen noch zwei amorphe ionen, dann noch die durch ihre hten unterschiedenen, nebenein- Gleichgewicht auftretenden Arten :feldampfes. Von den aus Schmelz- ıllisierenden sechs Modifikationen ›eiden ersten enantiotrop, die vier mit diesen beiden und z. T. mit- monotrop. Die Haltbarkeit oder ungsdauer einer der unbeständigen Schwefelmodifikationen, besonders der ıd vierten, hängt davon ab, ob der Schwefel mäßig oder stark über den unkt erhitzt ist, und ob er schnell oder langsam gekühlt war. Die Er- ;eschwindigkeit hängt nach D. GERNEZ nicht nur von der Überkaltung, ıuch von der Temperatur ab, zu welcher er erhitzt war, oder wie R. BRAUNS dem Zustand des flüssigen Schwefels ab. Die Erstarrungstemperatur hängt nselben gleichfalls von der Temperatur, zu der der Schwefel erhitzt von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab.[3]

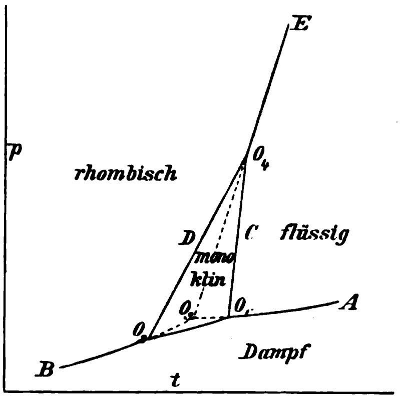


Fig. 5.

n Mineralogen interessieren aber nur zwei Kristallarten des Schwefels, ıbische und der monokline, von diesen ist aber nur der erstere in der rbreitet, der letztere ist sehr selten und er geht spontan in den rhom- ıber. Beiliegende graphische Darstellung (Fig. 5) zeigt nach H. W. ROOZE- : Verhältnisse für rhombischen, monoklinen, flüssigen und dampfförmigen O_1 ist ein Tripelpunkt für monoklinen, flüssigen, gasförmigen Schwefel, olcher für rhombischen, monoklinen und gasförmigen, im Punkte O_4

›ie Literatur findet sich bei R. BRAUNS, N. J. f. Miner. Beilageband XIII, 1900, ›esonders bei W. OSTWALD, Lehrbuch II, (2) p. 449, in welchem sich eine ausführliche der Verhältnisse beim Schwefel findet. — [2] N. J. f. Min. Beilageband XIII, 39. . W. OSTWALD Lehrbuch II, (2) p. 466.

treten rhombischer, monokliner und flüssiger zusammen, O_4 liegt nach G MANN[1] bei 151° und 1320 kg. (Näheres siehe bei H. W. ROOZEBOOM.[2])

A. FINDLAY[3] gibt für Schwefel folgende Übersicht der vom Standpun Phasenlehre möglichen Systeme:

Bivariantes System. Eine Komponente in einer Phase.

a) Rhombischer, b) monokliner, c) dampfförmiger, d) flüssiger Scl

Univariantes System. Eine Komponente in zwei Phasen.

a) Rhombischer Schwefel und Dampf;
b) monokliner Schwefel und Dampf;
c) rhombischer Schwefel und Flüssigkeit;
d) monokliner Schwefel und Flüssigkeit;
e) rhombischer und monokliner Schwefel;
f) Flüssigkeit und Dampf.

Nonvariantes System. Eine Komponente in drei Phasen.

a) Rhombischer, monokliner und dampfförmiger Schwefel;
b) rhombischer, flüssiger und dampfförmiger Schwefel;
c) monokliner, flüssiger und dampfförmiger Schwefel;
d) rhombischer, monokliner und flüssiger Schwefel.

Das Zustandsdiagramm des Schwefels wurde von G. TAMMANN bis zu Dr von 2325 kg bestimmt. Die Schmelzwärme des monoklinen Schwefels b 12,5 g-cal., die des rhombischen 15,2 g-cal.

Die Resultate der Arbeit TAMMANNS gibt Fig. 6; (1 · 2) ist die Umwand kurve des rhombischen in monoklinen Schwefel, (0 · 2) die Schmelzkurv monoklinen, (0 · 1) die des rhombischen Schwefels.[4] Die Koordinaten der wandlungskurve sind:

$$p = 26{,}87\,(t - 95 \cdot 4) - 0{,}042\,(t - 95 \cdot 4)^2$$
$$t = 95{,}4 + 0{,}03725\,p + 0{,}00000\;213\,p^2.$$

Für Δv findet er 0,01395. $q = 2{,}678$ g-Cal.

Von amorphem Schwefel haben wir vor allem den in Schwefelkohle löslichen und den darin unlöslichen zu unterscheiden; alle amorphen Sch arten sind unterhalb des Schmelzpunktes unbeständig.

Nach D. PEKAR[5] ist sowohl der in CS_2 als auch in Schwefelchlorür gelöste Sc aus 6 oder noch mehr Atomen, wahrscheinlich 8 zusammengesetzt. W. R. ORNDORFF u. G. L. TE bezeichnen den letzteren als zweiatomig (Z. f. phys. Chem. XXXIX, 452, 1902). Nach K. Sc ist der amorphe Schwefel als chemisch isomer mit dem kristallisierten zu betrachten, es is unterkühlter Schwefel, mit der Umwandlung in amorphen dürfte Dissoziation verbunden sei dies für den Schwefeldampf bei steigender Temperatur angenommen wird. S_8 wandelt s S_2 um (LIEBIGS Ann. 308, 118).

Nach AL. SMITH und W. HOLMES[6] würde dem absolut reinen Schwefe Fähigkeit, amorphen Schwefel zu bilden, abgehen.

Kohlenstoff.

Es gibt zwei kristallisierte Modifikationen, regulären Diamant und l gonalen (vielleicht monoklinen) Graphit. Eine dritte Art wurde von W. LUZI Grap genannt, doch wäre der Graphitit nach E. WEINSCHENK[8] nur eine dichte Va des Graphits.[9]

---

[1] Kristallisieren und Schmelzen. — [2] l. c., p. 183. — [3] Vergl. Handbuch der angew physikal. Chemie: A. FINDLAY, Phasenregel u. ihre Anwendungen, 1905, Leipzig bei
[4] Die Details siehe bei G. TAMMANN; l. c., p. 273. — [5] Z. f. phys. Chem. XXXIX, p. 452, LIEBIGS Ann. **308**, 118. — [6] Berl. Ber. **35**, 1902, 2992. — [7] Berl. Ber. **24**, 1891, 4055, **25**, — [8] Z. f. Krist. **28**, 1897. — [9] Nach JACZEWSKY ist Graphitit leichter verbrennlich als G (Explor. géol. et min. du chem. de fer. de Sibérie. 1899, 11; Z. f. Krist. **38**, 197).

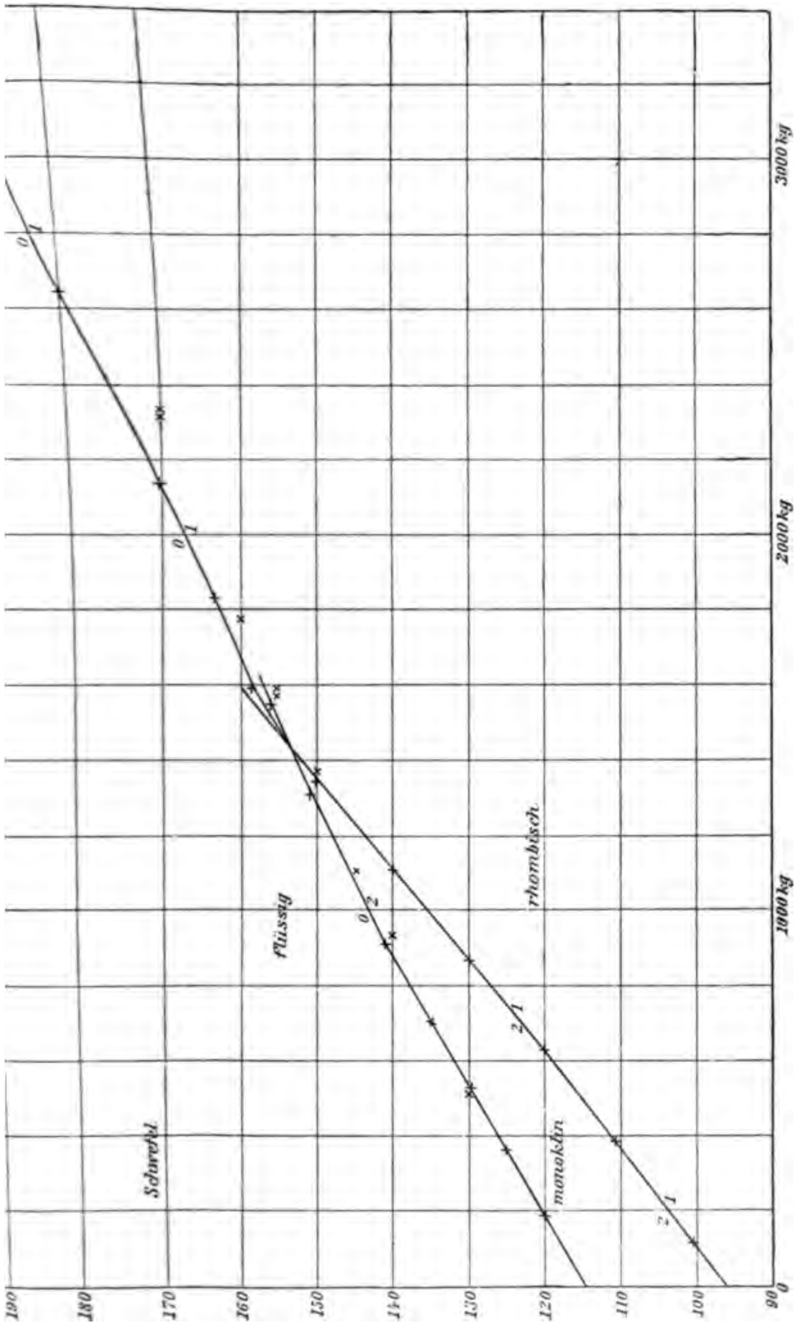


Fig. 6. Schmelzdruckkurve des Schwefels (nach G. TAMMANN).

W. J. Sollas[1] findet für Diamant und Graphit folgende Unterschiede:

	Diamant	Graphit
Atomgewicht	12	12
Spez. Gewicht	3.51	2.28
Atom-Volumen	3.42	5.25
Volumen eines Atoms	$\frac{3.42}{1.35}$	
Durchmesser eines Atoms	1.693	

Die spezifischen Wärmen sind:

Graphit bei —50°	0,114	Diamant bei —50°	0,0635
„ „ 1000°	0,467	„ „ 1000°	0,459

Die Verbrennungstemperaturen in Sauerstoff sind nach H. Moissan[2] Diamant zwischen 820—850°, bei Graphit trat Verbrennung bei 570° ein, einem solchen, welcher aus Diamant durch Erhitzen unter Luftabschluß erhalt worden war, erfolgte das Aufglühen bei 690°. Amorphe Kohle oxydierte sic bei 230°, bei 345° erglühte sie.

Bakhuis-Roozeboom[3] und G. Tammann neigen der Ansicht zu, daß Graph und Diamant pseudomonotrop sind. Diamant geht nach H. Moissan bei 300 (wahrscheinlich ist diese Temperaturangabe zu hoch gegriffen) in Graphit übe Jedenfalls geht schon aus älteren Versuchen hervor, daß der Graphit bei hohe Temperaturen die stabile Form ist. Aus Eisen kristallisiert nach H. Moissa bei schneller Abkühlung Diamant, bei langsamer Graphit, bei 1000° ist Graph noch der stabilere Zustand. Das Volumen des Graphits beträgt bei 20°: 0,45 cc pro 1 g und das des Diamants 0,28 ccm. Bei 18° ist die Verbrennungswärm zu CO_2 für ein Grammatom

Diamant 94,310 Cal.
Graphit 94,810 Cal.

Die Umwandlung von ein Grammatom Diamant in Graphit absorbiert al 0,5 Cal. Nach M. Berthelot ist demnach die Umwandlungswärme 0,42 Cal. pro 1 Diamant wandelt sich niemals außer bei hohen Temperaturen in Graphit um.

Nach H. Moissan würde der Kohlenstoff bei genügend hohem Druck als regulärer Diamant kristallisieren, bei niederem aber, im hexagonalem System als Graphit; dies scheint nach den späteren Forschungen aber insofern meh anfechtbar, als auch ohne hohen Druck Diamant entstehen kann, da R. v. Hasslinger[4] Diamanten bei circa 1300° bei gewöhnlichem Druck neben Graphit erhielt, ebenso erhielt schon früher J. Friedländer aus einer Schmelze von Kohlenstoff und Olivinfels Diamanten. Der Olivinfels ist ein Lösungsmittel für Kohlenstoff und erniedrigt den Schmelzpunkt auf circa 1300°, die Kristallisationstemperatur des Diamantes dürfte bei circa 1200° liegen. Da aber daneben auch Graphit entsteht, so ist es ungewiß, welches die stabile Form bei jener Temperatur ist; da die beiden nicht in einander übergehen oder wenigstens die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr klein ist, so dürfte die Indifferenztemperatur nicht viel unter 1200° liegen. H. W. Roozeboom gibt dafür die Darstellung Fig. 7.

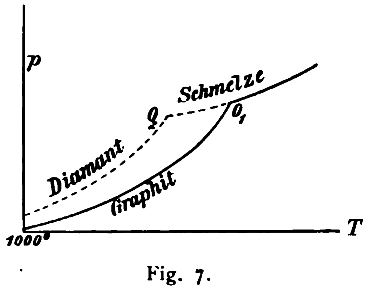


Fig. 7.

[1] Proc. Roy. Soc. 1900, **67**, 493; Z. f. Krist. **36**, p. 82. — [2] C. R. 1902, **135**, 921. — [3] H. W. Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, p. 179. — [4] Wiener Akad. Sitz.-Ber. 1903, 588.

Nach dieser Auffassung müßte Diamant den niedrigeren Schmelzpunkt en, der unter hohem Druck realisierbar wäre. Die frühere Ansicht, daß mant nur unter hohem Druck sich bilden kann, halte ich für unrichtig.

ALBERT LUDWIG[1] meint, daß bei Rotglut oder unter starkem Gasdruck 3100 Atm. aus Kohle sich Diamant bildet, entweder bei Rotglut in Gegen- von Eisen oder ohne dieses erst bei der Schmelztemperatur des amorphen lenstoffes. Schmelzflüssige Kohle ist nichtleitend, »daher Diamant«. Es aber noch zu beweisen, daß hier wirklicher Diamant vorlag.

Borazit.

E. MALLARD und LE CHATELIER[2] bestimmten für den Borazit, der bei erer Temperatur regulär, bei gewöhnlicher rhombisch ist, den Umwandlungs- kt mit 265°, die Umwandlungswärme zu 4,7 cal pro 1 g, K. KROEKER[3] ere zu 2,0 cal. Bei 180° resp. nach letzterer Beobachtung bei 190° würde Umwandlungswärme durch den Nullwert gehen.

W. MEYERHOFFER[4] hat vermittelst der dilatometrischen Methode konstatiert, die Umwandlung bei steigender Temperatur unter Zusammenziehung vor geht. Bei eisenhaltigem Borazit ist nach F. RINNE der Umwandlungspunkt s höher.

Kieselsäureanhydrid.

Wir kennen tetartoedrisch-trapezoedrischen Quarz (spez. Gw. = 2,6), rhom- hen Tridymit (spez. Gw. = 2,28), Christobalit, quadratisch.

Quarz ist bei niedrigeren Temperaturen stabil, Schmelzpunkt ca. 1600°, hat beobachtet, daß in Silikatschmelzen über 900° sich kein Quarz aus- eidet, ebensowenig wie aus seiner eigenen Schmelze.

Tridymit ist bei hohen Temperaturen stabil und hat die geringere Dichte. melzpunkt unbekannt. Quarz wandelt sich bei hoher Temperatur in Tridymit , das Umgekehrte findet nicht statt.

Vom Tridymit wissen wir, daß er rhombisch ist, aber bei 130° hexa- al wird, ob hier wirklich eine weitere Dimorphie vorliegt oder ob es sich nur optische Anomalien handelt, ist unsicher, wahrscheinlich liegen mehrere ymorphe Formen vor. Über Beziehungen der Kristallform von Quarz und idymit siehe J. BECKENKAMP, Z. f. Krist. 1901, **34**.

Christobalit. Der quadratische Christobalit wird bei höherer Temperatur tisch regulär. Beziehungen zu Tridymit und Quarz sind nicht bekannt.

Zinnoxyd.

SnO_2 kommt außer in der mit Rutil isomorphen quadratischen Form, welche e häufigere ist, wahrscheinlich auch in einer dem Anatas ähnlichen und einer m Brookit ähnlichen vor. Nach MICHEL-LÉVY und BOURGEOIS[5] kann man s Schmelzfluß eine hexagonale Form erhalten.

Titansäureanhydrid.

Wir kennen drei Modifikationen von Titansäureanhydrid TiO_2: Rutil, natas und Brookit; erstere beide tetragonal, letzterer rhombisch. Das Achsen- rhältnis ist für den ersten $a:c = 1:1{,}06442$, bei dem zweiten $a:c = 1:1{,}7771$, e spezifischen Gewichte der drei Modifikationen sind 4,25, 3,9, 4. Die ristallarten scheinen monotrop zu sein. Anatas geglüht wird zu Brookit um- ewandelt, beide bei sehr hoher Temperatur zu Rutil. Die Umwandlungs- mperaturen sind nicht genau bekannt. Bei sehr hohen Temperaturen ist nur Rutil

[1] Chemiker-Zeitung 1903, **25**, 1979. — [2] Bull. soc. min. VI, 122. — [3] Göttinger Nach- hten 1892, p. 122. — [4] Z. f. phys. Ch. XXIX, 661. — [5] C. R. **94**, 1892, 1365.

stabil,[1] durch Abkühlen wird er nicht in eine andere Kristallart umge
er ist also die stabilste Form, da er auch in der Natur am häufigsten vo
Nach P. HAUTEFEUILLE bilden sich Rutil, Brookit, Anatas in dieser
folge bei abnehmender Temperatur. A. DAMOUR konstatierte eine Erhöh
Volumgewichtes von Anatas durch Glühen. A. SCHRAUF erhielt keiner
bei Glühen des Anatases bis zur Rotglut. Bei höherem Druck dürfte Ru
bei niederen Temperaturen stabil sein; vielleicht ist das Verhältnis ein ä
wie zwischen Aragonit und Calcit.

Kieselsaure Thonerde Al_2SiO_5.

Al_2SiO_5 ist trimorph, kommt in zwei rhombischen Formen, A
Härte $7^1/_2$, spez. Gew. 3,15 und Sillimanit, Härte $6^1/_2$, spez. Gew. 3,25, s
einer triklinen Form Cyanit, Härte 5—7, spez. Gew. 3,6, vor. P. GRO
der Ansicht, daß Andalusit und Cyanit chemisch isomer seien, er schre
Formel des letzteren $(AlO)_2 SiO_3$, die der ersteren $(Al \cdot OAl)$. SiO_4, das ei
ein Metasilikat, das andere ein Orthosilikat, er begründet dies mit der T
daß Andalusit leicht zersetzbar sei gegenüber dem Cyanit. P. GROTH verw
Bekräftigung seiner Annahme auf die leichte Zersetzbarkeit des Andal
Glimmer durch Austausch des AlO mehrerer Andalusitmoleküle teils d
teils durch H.

Hierbei ist aber zu bemerken, daß Umwandlungen des Andalusits i
in der Natur vorkommen, vom Sillimanit ist dies nicht bekannt. Cy
höheren Schmelzpunkt als Andalusit, Sillimanit wohl den höchsten. S
wäre demnach bei hohen Temperaturen die stabilste Modifikation, dan
Cyanit. Sowohl Andalusit als auch Cyanit werden bei 1320—138
W. VERNADSKY[3] in Sillimanit umgewandelt, und zwar unter Wärmeentwickl
Umwandlung erfolgt unter dem Schmelzpunkt, demnach wäre der Sillim
bei hoher Temperatur stabile Form.

Nach F. DREYER[4] wird Cyanit bei Aufschließen mit Natronhydrat b
langsamer zersetzt als Sillimanit.[5]

Das Verhältnis von Andalusit und Cyanit gegen verschiedene A
Natronhydratlösung, 10%ige Flußsäure, schmelzendes Kalihydrat, Chlo
stoffgas, Chlor habe ich[6] versucht und dabei gefunden, daß die Differenze
Körper ganz geringfügige sind, so daß die Ansicht, es lägen chemisch-isom
stanzen vor, dadurch unwahrscheinlich wird.[6]

Ähnliches ergab sich bei verschiedenen anderen polymorphen Sub
mit Ausnahme von Orthoklas und Mikroklin, hier dürfte aber wahrsc
die Ursache in den Strukturunterschieden beider liegen. (Polysymmetrie

Eine Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten hat allerdings nicht
funden, da aber die Versuche so ziemlich gleiche Zeit dauerten, so dürf
in dieser Hinsicht kein sehr grosser Unterschied vorliegen.

Arsenige Säure As_2O_3. Wir kennen zwei Formen, die stabile okta
und die monokline Modifikation.[7] Bei hoher Temperatur ist letztere die
bei niederer die erste. Die bei niederer Temperatur stabile Modifikat
die kleinere Dichte und die höhere Symmetrie. Aus reinen Lösungen s
sich Kristalle der monoklinen Modifikation nur bei hoher Temperatur ab,
reinen, essigsaures Kali enthaltenden auch schon bei niederer, dies zeigt
den Einfluß der Lösungsgenossen.[8]

---

1 A. DAUBRÉE, C. R. 62, p. 118, BRUNO DOSS, N. J. f. Min. 1894 II, 156. — 2
Übersicht der Mineralien 1898. — 3 Bull. soc. min. XIII, 257. — 4 G. TAMMANN, p
5 Nach Abschluß dieses Kapitels kam ich zur Kenntnis einer Arbeit von E. H. B
über welche im Nachtrage berichtet wird. — 6 N. J. f. Min. 1896, II, 266. — 7
C. R. 58, 1209. — 8 Über Lichterscheinungen bei der Bildung von Kristallen aus
Säure siehe O. LEHMANN. Molekul. Physik, 1, 219.

Ähnliches tritt bei Sb_2O_3 ein, bei hoher Temperatur bilden sich rhombische ...e, bei niedriger reguläre. Bei langsamer Kristallisation aus heißen Lösungen ... sich rhombische Kristalle, welche sich spontan in oktaedrische umwandeln.

Polymorphie des Calciumkarbonates.

Möglicherweise gehört die Dimorphie des kohlensauren Kalkes in das Gebiet Pseudogleichgewichte. Es liegt hier eine Analogie mit den polymorphen ...fikationen des Phenols vor. Bei höherer Temperatur (circa 600°) wird ...onit in Calcit umgewandelt. Das Volumen des Calcits bei 20° ist größer ...das des Aragonits (0,367 ccm pro 1 g gegen 0,340 ccm).

Möglicherweise liegt ähnliches vor bei Graphit und Diamant[1] (siehe Fig. 8 ... G. TAMMANN).

Der Einfluß der Lösungsgenossen wird noch im Kap. XV behandelt werden. ...den bisherigen Untersuchungen geht aber hervor, daß Calcit sich aus kalten ...ungen, unter 30°, bildet, aus heißen Lösungen ...onit.[2] Bei Gegenwart von Gips und Strontium...onat, Blei- oder Baryumsalzen, bildet sich Ara...t auch bei niedriger Temperatur, wie aus älteren ...suchen und den neueren von H. VATER hervorgeht.

H. W. FOOTE[3] hat nachgewiesen, daß trotzdem 100° Calcit beständiger als Aragonit ist; derselbe ...auch die hier ihrer Löslichkeit proportionale ...trische Leitfähigkeit gesättigter, wässeriger Lö...gen von Aragonit resp. Calcit in Kohlensäure bei ...chiedenen Temperaturen ermittelt.

Bei Umwandlung von Aragonit in Calcit wird ...eringer Menge Wärme entwickelt. Paramorphosen ... Calcit nach Aragonit, welche ja auch in der Natur ...kommen, stehen mit der Theorie im Einklange, ...gegen die etwas zweifelhaften von Aragonit nach ...cit nicht.

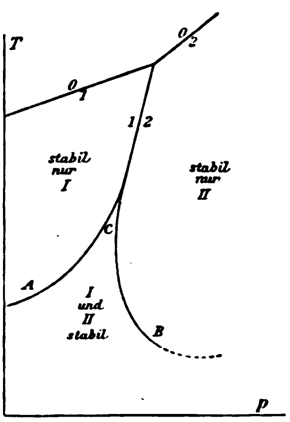


Fig. 8.
I Existenzgebiet des Calcits.
II Existenzgebiet des Aragonits.

H. W. FOOTE hat auch gezeigt, daß die Lös...lichkeitskurven mit steigender Temperatur sich ein...der nähern, daß, nach den Versuchen von A. ...CKER[4] und A. WICHMANN[5] und andern und seinen eigenen, Calcit bei Atmo...sphärendruck unterhalb seines Schmelzpunktes niemals zur unbeständigen Form ...rden kann.

Unterschiede in der Kristallisationsgeschwindigkeit können nach diesem ...tor Veranlassung zur Bildung von Aragonit geben.

Die Ursache, warum Calcit und Aragonit nebeneinander, ohne sich umzu...ndeln, bestehen können, liegt in der ausserordentlichen Langsamkeit der Reaktion. . OSTWALD erachtet es nicht als unmöglich, daß ein Umwandlungspunkt in der ...he der Zimmertemperatur liegt.[6] VAN'T HOFF weist auf die Rolle der Härte ..., durch welche die Umwandlungsgeschwindigkeit äußerst klein wird.

G. BREDIG[7] weist auf die Möglichkeit hin, daß sich zwischen den Ausdrücken

$$\frac{K_{Aragonit}}{K_{Calcit}} \text{ und } \frac{C_{Aragonit}}{C_{Calcit}}$$

1 G. TAMMANN, l. c. p. 114. — 2 Vielleicht ist aber die Ansicht von H. WARTH richtig, ... es sich dabei um verschieden konzentrierte Lösungen und um solche von verschiedenem ...aligehalt handelt. — 3 Z. f. phys. Ch. XXXIII, 1900, 700. — 4 TSCH. Min.-petr. Mitt. 1886, 122. — 5 Ebend., p. 256. — 6 Allg. Chem. II, (2) 444. — 7 Z. f. phys. Chem. XXXIII, p. ..., 1900.

eine Beziehnung ableiten läßt. C ist die Löslichkeit resp. die ihr hier pro Leitfähigkeit in Bikarbonatlösung, K die Gleichgewichtskonstante zwischer oder Calcit und Oxalatlösung. H. W. FOOTE findet dafür

$$\frac{C_{\text{Aragonit}}}{C_{\text{Calcit}}} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{Aragonit}}}{K_{\text{Calcit}}}},$$

richtiger wäre nach den Bestimmungen von H. W. FOOTE 2,56 statt 3

Schwefelquecksilber HgS.

HgS ist dimorph und kristallisiert, hexagonal-trapezoëdrisch tetartoë Zinnober, dagegen als Metacinnabarit regulär-tetraëdrisch, schwarz. Erst der Natur die konstante Modifikation, letztere (Z_{II}) wurde erst vor kurz F. PENFIELD in Kristallen aus Californien entdeckt, kommt aber auch und der Pfalz vor, spez. Gew. 7,81, währen roten (Z_I) Zinnobers 8,1 ist. Die Umwandlungst beider Modifikationen soll nach C. BRUN: A. SCHRAUF[2] 45° sein, aus Lösungen soll 45° Metacinnabarit, über 45° Zinnober bilde J. IPPEN,[3] welcher die Synthese des Zinn dierte, ist die Grenze nicht richtig, da unte auch Zinnober bilden kann. HgS ist wahr enantiotrop, vielleicht aber pseudomonotro

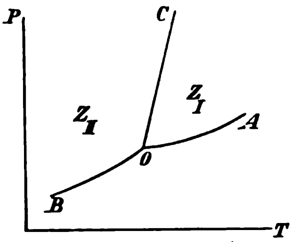


Fig. 9.

Schwefelzink. — ZnS ist dimorph gewöhnlicher Temperatur stabile Form ist di tetraëdrische Zinkblende, spez. Gew. 4,05. Bei hoher Temperatur ist die stabile Form der Wurtzit (hexagona blende kann in Wurtzit umgewandelt werden, das umgekehrte ist nicht es liegt Monotropie vor. Der in der Natur vorkommende Wurtzit hat auch bei niederer Temperatur gebildet, ich erhielt solchen auch aus unter 100° in Gegenwart von Keimen von Wurtzit, aber die weitaus Form ist die Zinkblende.[4]

Löslichkeitsversuche in schwefelnatriumhaltigen Wasser ergaben in gelöst, für Zinkblende 0,62, Wurtzit 0,75.

Cu_2S. In der Natur kommen nur rhombische Kristalle vor, die sich bei niedrigerer Temperatur gebildet und kann man solche aus künstlich darstellen. Bei hoher Temperatur (Rotglut) erzeugte sind re der Natur kommen sie nicht vor. Die rhombische Modifikation ka reguläre übergeführt werden, die Umwandlungswärme beträgt 5,63 cal. (ve

FeS_2. Dieser Körper kristallisiert regulär pentagonal-hemiëdrisch rhombisch als Markasit. Letzterer hat den größeren Energieinhalt, e sich leicht in Eisenvitriol um und ist löslicher. In der Natur ist häufigere und stabilere Art.

Umwandlung von Pyrit in Markasit ist nicht sicher beobachtet, die umgekehrte. Übrigens wäre es nicht ausgeschlossen, daß hier chem merie vorläge. Versuche in dieser Hinsicht wurden von A. P. BROWN[5] a bei Erhitzen beider mit 10%iger Kupfersulfatlösung bis 200° gibt Marl Eisen als Oxydulsulfat ab, Pyrit unter denselben Verhältnissen zwei $Fe_2(SO_4)_3$ und ein Molekül $FeSO_4$. — Eine Wiederholung dieses durch H. N. STOCKES[6] zeigte nur eine leichtere Löslichkeit in $CuSO_4$.

---

1 Pogg. Ann. 1829, Bd. XV, 593. — 2 Jahrb. d. geol. R. Anstalt, Wien 189 Heft 2. — 3 Min.-petr. Mitt. 1891, p. 118. — 4 N. J. f. Min. 1894, II, 265. — 5 Che 1895, 71, 179. — 6 Bull. U. S. geolog. Survey 1901, Nr. 186.

etzungsprodukte sind dieselben. Dagegen geht nach letzterem die Oxydation Markasits dreimal rascher vor sich als diejenige des Pyrits. Der Oxydations-fizient ist für Pyrit 60—61, für Markasit 16—18, wahrscheinlich ist das aber h die Löslichkeit bedingt. Ein chemischer Unterschied wie ihn A. P. Brown ihm, darin, daß $^4/_5$ des Eisens im Pyrit dreiwertig ist, konnte nicht gefunden len. Dagegen wirkt übermangansaures Kali in saurer Lösung auf beide ver-eden, die prozentische Menge des im Pyrit oxydierten Schwefels ist viel er als die im Markasit oxydierte.

A. Cavazzi[1] hat kalorimetrische Versuche an beiden ausgeführt, da er sichts der sonstigen Verschiedenheiten beider einen Unterschied hierin ver-ete. Die Verbrennungswärmen sollen jedoch dieselben sein, was wenig wahr-inlich ist.

Augit und Hornblende.

Die Frage, ob Pyroxen und Amphibol wirklich polymorphe Substanzen sind, nicht leicht zu beantworten, es scheint, daß sich verschiedene Hornblenden Augite nicht gleich verhalten, indem ein Teil letzterer nicht chemisch ident da wahrscheinlich die basaltischen an Fe_2O_3 und Al_2O_3 reichen Varietäten s Fluor enthalten, möglicherweise auch Hydroxyl, was aber nicht sicher ellt ist. Für Tonerde-Augite und Hornblende wäre daher vielleicht eine liche Verschiedenheit anzunehmen. Beim Schmelzen von eisenreichen Horn-den scheidet sich außer Augit auch zumeist etwas Magnetit aus, dies ist aber t beweisend, denn bei eisenreichen Augiten erhält man beim Schmelzen und derabkühlen ähnliches.

Ferner ist schon durch meine[2] Versuche nachgewiesen, daß sich Horn-nde unter ihrem Schmelzpunkt in Augit umwandeln kann, was E. Esch[3] kt nachwies. Pseudomorphosen von Hornblende nach Augit (sog. Uralit) nmen vor, ebenso wie die umgekehrten. Die künstliche Umwandlung von git in Hornblende ist nicht bekannt, es muß aber berücksichtigt werden, daß nblende bei hoher Temperatur wenig stabil ist, ohne Zusatz von Schmelz-kt erniedrigenden Schmelzmitteln wird man daher keine Hornblende erhalten nen. In der Natur scheint Hornblende bei höheren Drucken sich zu bilden.[4]

Wenn Hornblende und Augit daher zu den polymorphen Körpern zu hnen sind, wären sie vielleicht pseudomonotrop, der Schmelzpunkt des bileren Augites liegt auch etwas höher als der der Hornblende.

Bei niedriger Temperatur können Hornblende und Augit in inniger Be-rung neben einander bestehen, ohne daß ein Umwandlungsbestreben bemerkbar d, wir haben daher dieselbe Erscheinung wie bei den heteromorphen istallarten des kohlensauren Kalkes. Es könnte also auch hier Pseudomono-pie vorliegen. Es ist aber die Möglichkeit vorhanden, daß Thonerde-Augit d die analog zusammengesetzte Hornblende nicht chemisch ident sind, da ztere vielleicht Wasser enthält. Nur die einfachsten Glieder, Enstatit, Antho-yllit sind dimorph. Viele Mineralogen nehmen an, daß Hornblende und Augit lymer sind, und zwar, daß das Molekulargewicht der ersteren das doppelte des gits ist. Diese letztere Annahme ist aber willkürlich. Wir wissen nicht einmal ob beiden Körper überhaupt im Verhältnisse der Polymorphie oder gar der Poly-rie stehen. Folgende Betrachtung spricht dagegen, dass die Hornblende ßeres Molekulargewicht habe. Hornblende ist bei niederer Temperatur stabil, hoher aber nicht, dagegen zeigt das Studium des kristallinen Schiefer, daß Pressung sich Augit in Hornblende umwandelt, die Mineralien der Schiefer-

---

[1] A. Cavazzi, Mem. d. Accad. Bologna 1897/98. Der Markasit wird in dieser Abhand- merkwürdigerweise »weißer Pyrit« genannt, eine sehr unrichtige Bezeichnung. — [2] C. Doelter . Hussak, N. J. f. Min. 1884, I. O. Lehmann, Molekularphysik I, 215. — [3] Gesteine d. Cordillere. Berlin 1896. — [4] F. Becke, Tschermaks Min.-petr. Mitt. 1898, Bd. 16.

gesteine haben aber, wie wir im Kap. XV sehen werden, kleineres Volumen die der Erstarrungsgesteine. Es wäre daher eher anzunehmen, daß die bei ho Druck und niedrigerer Temperatur stabile Verbindung ein kleineres Volumen nimmt, als die bei kleinem Druck und hoher Temperatur stabile, demnach Augit das größere Volumen.

Pyroxen kommt aber trimorph im rhombischen, monoklinen, trik System vor und dasselbe gilt für Amphibol. Nach P. Groth wären rhombi und monokliner Augit pseudosymmetrisch.

Bei Enstatit und Anthophyllit liegt wohl zweifellos Polymorphie da sie chemisch ident sind (nur enthält der letztere etwas mehr $FeSiO_3$). Behandlung mit 12 % KOH-Lösung ergab ziemlich dieselben Resultate, eb die Einwirkung von wässeriger Flußsäure. Die Dichten sind nahezu gleich. Verbindung $MgSiO_3$ ist monotrop.

$CaSiO_3$. — Das Kalksilikat bildet zwei Modifikationen, in der Natur kom nur die monokline, der Wollastonit vor, diese scheint bei niedrigerer Tempera stabil zu sein; erhitzt man Wollastonit, so geht er zirka beim Schmelzpunkt (125 in die zweite Modifikation, das hexagonale Kalksilikat über, welche die bei hoh Temperatur stabile Form ist; durch Schmelzen von CaO und SiO_2 erhält ma nur letztere Form. Die spezifischen Gewichte sind für Wollastonit 2,85, für das hex gonale Kalksilikat 2,89. Beide Kristallarten stehen im Verhältniß der Monotropi da das hexagonale Kalksilikat nicht in Wollastonit übergeht. Wollastonit kann a CaO und SiO_2 erhalten werden, wenn man durch Zusätze den Schmelzpun erniedrigt, z. B. durch CaF_2[1] oder durch borsaures Natron.[2]

Bei Diopsid und Aktinolith ist dieselbe Polymorphie anzunehmen, inde sie beide aus isomorphen Mischungen gleicher Silikate bestehen; die Einwirkun von Sodalösung ergab bei ersterem die Lösung von 8,32 %, bei letzterem vo 4,11 %, doch ist der verschiedene Eisengehalt ebenfalls zu berücksichtige Beim Schmelzen geht Aktinolith in Diopsid über. Der Schmelzpunkt des Diopsid dürfte eher etwas höher liegen als der der ersteren Verbindung.

Ursache der Polymorphie.

Im Gegensatze zu chemisch isomeren Körpern zeigen die polymorphe gegen chemische Reagentien gleiches Verhalten, ihr Dampf und ihre Schmelz ist bei den verschiedenen Modifikationen ident, aber durch Temperaturänderun kann eine Kristallart in die andere umgewandelt werden. Die Unterschiede de polymorphen Phasen könnten bedingt sein durch verschiedene Lage der chemi schen Moleküle im Kristallmolekül, oder durch verschiedene Zahl der chemische Moleküle im Kristallmolekül, dies war die von O. Lehmann begründete Ursach des Polymorphismus: Polymerie oder Metamerie. Wir haben aber gesehen, da es Verbindungen gibt, die im kristallisierten Zustande keinen größeren Molekula komplex zeigen als im flüssigen, und daß die kristallisierten Körper kein vie größeres Molekül aufzuweisen brauchen als das chemische.[3] Immerhin ist e jedoch nicht ausgeschlossen, daß es auch feste Stoffe von größerem Molekula komplex geben kann wie die Silikate, wie Schwefel, der im gelösten Zustand der Formel S_8 entspricht, wie Eis, welches H_4O_2 ist; bei manchen heteromorphe Modifikationen im Mineralreiche kann also immerhin Polymerie vorliegen, vielleicl trifft dies bei $CaCO_3$ ein und bei den Hornblende- resp. Augit-Silikaten.

G. Tschermak[4] erklärt die Dimorphie des Calciumkarbonats durch Polymeri Die Formel des Calcits muß aus 6 chemischen Molekülen gedacht werden, w verständlich wird, wenn das hypothetische Molekularnetz zu Hilfe genommen wir

[1] C. Doelter, N. J. f. Min. 1886, I. — [2] E. Hussak, Verh. der naturw. Gesell. Bo 1887. — [3] R. Schenk, Habilitationsschrift, p. 24. — [4] Mineralog. Mitth. Bd. 22, 393 u Lehrb. d. Mineral.

rhomboëdrische schreibt jedem Molekül 3 gleiche Doppelrichtungen zu; da : die Formel OC $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}$ Ca nur eine Hauptrichtung gibt, so muß man 6 Moleküle ehmen; bei Aragonit genügen 2 Moleküle. Indessen ist es wohl sicher, daß it alle Umwandlungen polymorpher Kristallarten mit einer Änderung der ekülgröße verbunden sind. Nach V. ROTHMUND[1] wäre z. B. bei CBr_4 das er nicht der Fall, da beide Arten die gleiche Molekülanzahl aufweisen, was rdings von G. BODLÄNDER[2] bestritten wird.[3] Immerhin ist die Möglichkeit ıanden, daß bei einigen Mineralien die Änderung der Kristallform in der rmerie begründet ist.

E. MALLARD[4] stellte die Hypothese auf, daß alle Modifikationen eines ımorphen Körpers dasselbe Raumgitter haben, und daß die einen höheren d von Symmetrie besitzenden Kristallarten aus zwillingsartig verwachsenen ichten der weniger symmetrischen bestehen, dann müßten gewisse Eigen- ıften, wie Dichte, Schmelzpunkt, bei beiden Modifikationen gleich sein, was ıt zutrifft. Es handelt sich also bei dieser Hypothese nur um pseudosym- rische Stoffe, nicht um polymorphe, die physikalisch verschieden sind.

Sie könnte allerdings nach J. BECKENKAMP[5] bei Substanzen, die dieselbe hte haben, Geltung haben.

B. GOSSNER[6] hat den Beweis geliefert, daß die E. MALLARDsche Theorie h wirklich eintreten kann. Es gibt Körper, welche einen diskontinuierlichen ergang zeigen, verbunden mit einer Unstetigkeit der physikalischen Eigen- aften, und solche, bei denen der Übergang ein stetiger ist, die eine Form ıteht aus der anderen unter mit der Temperatur sich stetig steigender Ver- ıligung, ohne Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften, das sind die G. WYROUBOFF als pseudosymmetrische bezeichneten. Diese auch poly- ımetrische genannten (siehe Nachtrag), gehören nicht zu den polymorphen; handelt sich hier um eine kristallographische Erscheinung.

K. SCHAUM[7] betont, daß der Unterschied zwischen Aggregatzuständen sowie h der physikalisch isomeren Formen untereinander nicht auf Polymerie beruht, dern energetischer Natur ist, beim Schmelzprozeß verschwindet die regelmäßige entierung der Moleküle und bei dem Übergang einer Form in die andere den die Moleküle sich nach verschiedenen Punktsystemen anordnen. Bei mischer Isomerie dagegen sind sie in ihren Einzelmolekülen verschieden.

Die wahrscheinlichste Ursache der Polymorphie liegt in Differenzen der ılekularanordnung des Kristallmoleküls, mag dies nun dieselbe Größe wie das ısige Kristallmolekül haben oder nicht. Es handelt sich also bei polymorphen ısen um Verschiedenheiten im Punktsystem und die wahre Ursache der ver- ıiedenen Eigenschaften liegt in der verschiedenen Anordnung der Moleküle, der verschiedenen Kristallstruktur. Dadurch tritt auch die große Ähn- ıkeit mit dem Übergang des flüssigen in den festen Zustand hervor.[8]

W. BARLOW[9] erklärt sich ebenfalls für die erwähnte Ansicht. Er nimmt an, 3 sich die homogene Struktur eines Kristalls als eine regelmäßige Anhäufung ı Kugeln darstellen läßt, mit bestimmten physikalischen Eigenschaften. Unter schiedenen Bedingungen, z. B. durch die Temperatur kann die Größe der geln geändert werden, dann kann sich eine frühere vorhandene Anordnung ht mehr im Gleichgewicht finden und es findet bei einem bestimmten Um- ndlungspunkte Übergang in eine andere Gleichgewichtslage statt.

---

[1] Z. f. phys. Chem. XXIV, 1897, 705. — [2] N. J. f. Min. 1898, Beil. Bd. XII, 100. — '. MÜLLER glaubt, daß die Umwandlung von Ammoniumnitrat bei 32° auf einem Übergang s vierfachen Moleküls in dreifache beruht. Z. f. phys. Chem. XXXI, 354, 1899. — [4] Ann. lines. 1876, 165. Bull. soc. min. Bd. 19. — [5] Z. f. Krist. 1901, 34, 633. — [6] Z. f. Krist. 1903. — [7] Habilitationsschrift. Marburg 1897. — [8] VAN'T HOFF, Vorlesungen II, 124, da- :n hält O. LEHMANN auch neuerdings an seiner Ansicht fest, daß die Aggregatzustände nisch verschieden seien. — [9] Z. f. Krist. 29, 1898, 479.

Eine Analogie der Aggregatzustände mit polymorphen Modifikatione wir in vielen Punkten gefunden; die Ursache des Überganges vom flüs festen Aggregatzustand liegt auch hier in der Anordnung der Moleküle u selbe wird beim Übergang einer Kristallphase in die andere gelten, die M ordnen sich nach einem anderen Punktsystem, hierbei kann allerdings t noch eine Komplexität des Kristallmoleküls eintreten, aber die verschieden mäßige Anordnung der Moleküle, also die Verschiedenheit der Punktsyste nügt zur Erklärung der Polymorphie. Vergl. auch die Ansicht P. Gro Nachtrage.

Beziehungen zwischen den Formen polymorpher Modifikatio

L. Pasteur machte auf die Ähnlichkeit der Gestalten heteromorphe fikationen zuerst aufmerksam.[1] A. Scacchi[2] hat sich speziell mit die scheinung befasst und nannte solche polymorphe Substanzen, die kristallogra Ähnlichkeiten besitzen, polysymmetrisch; außer den auf gewiße Zon schränkten Winkelähnlichkeiten ist noch die analoge Spaltbarkeit und die N zur parallelen Verwachsung hervorzuheben.

Wie O. Lehmann[3] hervorhebt, zeigt sich mitunter, daß, wenn eine kation in die andere übergeht, sie gegeneinander kristallographisch orienti Ähnliches hat noch C. Klein bei der Umwandlung des Aragonit in Calcit beo die Hauptachse des letzteren nimmt die Lage ein, welche ursprünglich der V achse des Aragonit zukam.[4]

Nicht vergessen darf es werden, auf die manchmal analoge o Orientierung bei heteromorphen Phasen hinzuweisen. A. Arzruni hat d stanzen, welche derartige Analogien zeigen, zusammengestellt,[5] zu ihnen g KNO_3, K_2SO_4, $CaCO_3$ Al_2SiO_5 u. a.

Kapitel V.

Isomorphie.

Das Material bezüglich der Isomorphie hat sich namentlich, was di retische Seite anbelangt, sehr vergrößert, wie auch andererseits an viele stanzen unternommene Untersuchungen die Kenntnisse, namentlich der p lischen Konstanten einschlägiger Körper erweitert haben. Es kann ab nicht die Aufgabe sein, dieses Material vollständig zusammenzustellen, i weise in dieser Hinsicht auf A. Arzrunis[6] ausgezeichnete Zusammenstell welcher auch die geschichtliche Entwicklung behandelt ist, hier soll n jetzige Standpunkt der Isomorphiefrage mit Rücksicht auf die Naturkörp Mineralien, dargestellt werden.

Eine Definition der Isomorphie zu geben ist sehr schwierig, da früherer Zeit als Kennzeichen isomorpher Körper angenommene Gleichh Eigenschaften vielfach nicht zutrifft, daher haben auch seit der De E. Mitscherlichs, wonach jene Körper isomorph sind, welche bei a chemischer Zusammensetzung nahezu gleiche Kristallform besitzen, die I bezüglich dessen, was als isomorph zu gelten habe, vielfach gewechselt.

Schon die kristallographische Ähnlichkeit ist schwankend, manchma groß, in anderen Fällen gering, so daß die korrespondierenden Winkel

[1] C. R., 1848, **26**, 353. — [2] Sulla poliedria delle facce dei cristalli. Mem. R. Torino 1862. — [3] Molek.-Physik, 1, 398. — [4] N. J. f. Min. 1884, I, 188; II, 49. — [5] l. c — [6] Physikalische Chemie der Kristalle 1893.

ge Minuten Unterschiede zeigen, dann aber wieder bis zu 4 oder 5°, also r als bei manchen nicht isomorphen Körpern! Aus der kristallographischen lichkeit allein läßt sich nicht die Isomorphie beweisen, denn manche kristallophisch sehr ähnliche Körper, wie Calcit $CaCO_3$, Rotgültigerz Ag_3SbS_3 können t als isomorph betrachtet werden, ebensowenig wie Augit und Borax, obgleich diesen eine Beziehung vielleicht doch vorhanden ist, welche man durch die eichnung isogon kennzeichnen kann.[1]

Ebenso schwer ist es, den Grad von chemischer Analogie, der zum Isomorphiebegriff nötig ist, zu präzisieren und sind auch darin die Meinungen verschieden, insbesondere darüber, ob eine vollkommene Analogie nur bei Vertretung gleichwertiger Atome möglich ist, oder ob gleichwertige Atomgruppen, bezw. welche einander vertreten können.

Man kann wohl heute mit J. W. Retgers behaupten, daß strenge chemische Analogie nicht unbedingt notwendig ist, und daß umgekehrt aus chemischer Analogie sich nicht immer auf Isomorphismus schließen läßt. Der Gedanke, daß isomorphe Verbindungen vollkommen analoge chemische Formeln besitzen müssen, hat zu Verwirrungen geführt, indem man gerade so eminent in allen Eigenschaften übereinstimmende Verbindungen, wie Albit und Anorthit, nicht als isomorph, sondern mit A. Arzruni als morphotrop betrachtete. Auch das Erfordernis, daß die Summe der Valenzen bei isomorphen Verbindungen gleich sein müsse, kann heute nicht mehr aufrecht erhalten werden, wenngleich dieser Fall häufig eintritt. Noch bedenklicher erscheint es, wenn manche Forscher dieser angeblichen Gesetzmäßigkeit zu Liebe die gewagtesten Vertretungen von Atomgruppen anzunehmen.

Von großer Wichtigkeit ist die isomorphe Fortwachsung. Bringt man einen kleinen Kristall eines Körpers in eine Lösung eines isomorphen, so kann der Kristall in dieser Lösung weiter wachsen.

Dieses Merkmal ist aber, abgesehen davon, daß man es mit löslichen Substanzen zu tun haben muß, nicht unbedingt als sicher anzusehen, da auch isodimorphe Substanzen ein derartiges Verhalten zeigen. Übrigens zeigen auch chemisch-nicht analoge Substanzen, wie Salpeter und Calcit, die Eigenschaft des Übereinander-kristallisierens. Die Bildung solcher nichthomogenen Mischkristalle wird daher kein untrügliches Merkmal für Isomorphie abgeben. Nach R. Brauns ist eher die Eigenschaft heranzuziehen, daß ein Bruchstück eines Kristalls in der Lösung einer isomorphen Substanz sich zu einem vollständigen Kristall ergänzt, sich also ausheilt.[2]

Lecocq de Boisbaudran und W. Ostwald[3] haben auf ein weiteres Kennzeichen der Isomorphie aufmerksam gemacht, auf die Eigenschaft einer kristallisierten Substanz, die Übersättigung einer zweiten aufzuheben und als Keim für ihre Kristallisation zu dienen; dieses Kennzeichen muß aber erst durch experimentelle Studien als allgemein brauchbares sich erweisen, es scheint sich aber in vielen Fällen zu bewähren, sogar bei den Silikaten, da Anorthit in einer Albitschmelze Kristallisation hervorbringen kann. Zu untersuchen wäre aber, ob auch nicht isomorphe Körper diese Eigenschaft besitzen könnten, z. B. die morphotropen, isodimorphen, symmorphen.

P. Duhem hatte die Behauptung aufgestellt, daß die Gleichheit der Potentiale die Bedingung für den Isomorphismus sei, diese Bedingung ist aber nicht absolut erfüllt, die Molekularvolumina, die Molekularwärme, die Ausdehnungs- und Kompressionskoeffizienten der festen Stofie müssten gleich sein, ebenso folgt daraus die Gleichheit der Lösungen mit gleichem Molekulargehalt an beiden Stoffen, dies stimmt mit den Tatsachen aber nicht immer überein.[4]

---

[1] Siehe die näheren Angaben bei A. Arzruni. — [2] l. c., p. 186. — [3] Z. f. phys. Chem. XXII, 1897, 330. — [4] H. W. Bakhuis-Roozeboom, Z. f. phys. Chem. VIII, p. 510.

Andere Definitionen legen mit Recht großen Wert auf die Bildung von kristallen. Eines der charakteristischsten Merkmale isomorpher Verbindun ihre Eigenschaft, Mischkristalle zu bilden. Unter den Mineralien k reine, d. h. solche von bestimmter theoretischer chemischer Zusammen ohne isomorphe Beimengung ziemlich selten vor, aber die Menge d gemengten isomorphen Komponente ist oft eine ganz minimale. Die Eige Mischkristalle zu bilden, ist jedenfalls die hervorragendste Eigenschaft isom Verbindungen und eine Zeitlang schien dieses Merkmal in zweifelhaften entscheidend; in späterer Zeit hat sich aber gezeigt, daß auch die Misch nicht unbedingt maßgebend ist, da man in den später zu behandelnden an Mischkristallen Körper kennen lernte, die sich mischen ohne isomorph und weil die Mischbarkeit auch von anderen Verhältnissen, insbesondere v Löslichkeit abhängt.

E. v. FEDOROW verlangt für die Isomorphie, daß die Eigenschaft Mischkristalle additive seien, was aber kaum aufrecht zu halten sein wird, manche Eigenschaften sicher konstitutive sind.

J. ZIRNGIEBL befaßt sich mit dem Fall, daß kristallographisch außerordentlich Substanzen keine isomorphen Mischungen bilden, und zwar solche, die im allgemeinen c analog sind, aber einen nicht gemeinsamen Bestandteil haben, der verschiedenartig ko ist bei ähnlich chemischem Charakter. So ist die Änderung der Kristallform bei Ersatz v durch SO_3 sehr gering, ebenso bei Ersatz von CH_2 durch NH. In Kristallformen hat d von O durch ein Halogen wenig Einfluß; in diesen Fällen ließen sich kaum isomor ziehungen annehmen. (Z. f. Krist. 1902, **36**, p 117.)

E. MALLARD und G. WYROUBOFF fassen die Isomorphie als rein physik Eigenschaft auf, E. v. FEDOROW als geometrische.

Man kann daher keine der angeführten Eigenschaften als unbedingt c teristisch anführen. Es gibt Substanzen, die nicht chemisch analog sin trotzdem sich mischen; es gibt Substanzen, die sich nicht mischen und tr ähnlich sind. Am meisten wird doch auf die Ähnlichkeit der physikal Eigenschaften der Mischkristalle zu achten sein. J. W. RETGERS hat dies Hauptgewicht bei der Beurteilung des Isomorphismus zugesprochen, was dem Satz ausdrückt:

Zwei Substanzen sind nur dann wirklich isomorph, wen physikalischen Eigenschaften ihrer Mischkristalle kontinuie Funktionen ihrer chemischen Zusammensetzung bilden.

Wie wir sehen werden, ist dieser zumeist zutreffende Satz doch für son gesprochene isomorphe Mischkristalle nicht immer streng richtig, da die K welche die physikalischen Eigenschaften als Funktion der Zusammensetzun stellen, allerdings zumeist kontinuierlich sind, aber doch Ausnahmen davo kommen. Würde man die J. W. RETGERSsche Definition völlig annehmen, so man manche Mineralien aus der Gruppe der isomorphen Substanzen aussch

E. SOMMERFELDT[1] ist mit der RETGERSschen Definition der Isom nicht einverstanden, da es auch isomorphe Verbindungen gibt, die keine kristalle bilden, da der Einfluß des Lösungsmittels sehr groß ist. In d gibt es gerade unter den Mineralkörpern chemisch und kristallographisch a daher unzweifelhaft isomorphe, die keine Mischungen zeigen.

Abgesehen davon ist bei Mineralien die Entscheidung, ob Isomorphie nicht vorliegt, durch Züchtung von Mischkristallen zumeist nicht möglich die in der Natur vorkommenden isomorphen Mischungen bieten keine ständige Reihe zur Beurteilung der physikalischen Eigenschaften, es würd aber kaum empfehlen, die isomorphen Gruppen des Mineralreiches des weil jener von J. W. RETGERS verlangte Beweis nicht zu erbringen ist, zu vermi

[1] N. J. f. Min. 1902, II, 43.

Eine Restriktion[1] derselben wird aber notwendig sein: Früher betrachtete wohl das Kristallisieren im selben System als genügend bei der Beurteilung Isomorphie, während wir jetzt von den 32 Symmetrieklassen ausgehen. Es für Isomorphie verlangt werden, daß die betreffenden Substanzen derselben Kristallklasse kristallisieren.

Bezüglich der Bildung von Mischungen verschiedener Symmetrie sagt O. MÜGGE: »Ist die keit in der Änderung der physikalischen Konstanten ein wesentliches Erfordernis isomorpher kristalle, so erscheinen isomorphe Mischungen zwischen Komponenten verschiedener Symmetrie glich. Verwächst aber die niedrigere symmetrische Komponente mit der anderen in so vielen hiedenen Orientierungen, daß die Symmetrie einer jeden Fläche der letzteren genügen wird, wird ihr damit gewissermaßen die höhere Symmetrie der anderen aufgezwungen.« (N. J. f. Beil. Bd. **16**, 1903, 464.)

Eine Verwandtschaft existiert sicher zwischen Körpern, die morphologisch ander überaus ähnlich doch in verschiedenen Symmetrieklassen vorkommen, z. B. ischen Antimonblüte Sb_2O_3, und Claudetit As_2O_3 die rhombisch, resp. monon sind, dann Enstatit und Diopsid, ersterer rhombisch, letzterer monoklin mit hr ähnlichen Prismenwinkeln, ferner zwischen regulär plagiëdrisch-hemiedrischem lvin oder Salmiak und holoedrischem Steinsalz, aber wir können solche in schiedenen Symmetrieklassen kristallisierende Verbindungen nicht zu den entlich isomorphen rechnen. Manchmal, wie bei den oben erwähnten Augiten gt Isodimorphie vor, in anderen Fällen handelt es sich um morphotrope Beehungen.[2]

Bei $MgSiO_3$, Enstatit resp. Diopsid, liegt Isodimorphie vor, wie J. W. RETGERS[3] achgewiesen hat; andere Forscher fassen den Begriff der Isomorphie aber eiter auf und dehnen ihn auch auf Körper verschiedener Symmetrieklassen aus. W. RETGERS stellt dagegen den Satz auf, nur isosymmetrische Körper, nicht ber homöosymmetrische sind isomorph.

In manchen Fällen können hier die Ätzfiguren zur Entscheidung verendet werden.[4]

G. TSCHERMAK hat schon 1881 aus den verschiedenen Formen der tzfiguren geschlossen, daß Calcit nicht mit den übrigen rhomboedrischen Karbonaten isomorph sei, in der Tat sind die Doppelsalze Dolomit und Ankerit $CaMgC_2O_6$ resp. $CaFeC_2O_6$ rhomboedrisch-tetartoëdrisch, gehören also einer nderen Symmetrieabteilung an als Calcit. Wenn J. W. RETGERS die Isomorphie von Calcit und Magnesit wegen der Doppelsalzbildung bezweifelt, weil er annahm, daß solche bei isomorphen Verbindungen ausgeschlossen sei, so können wir diesen Grund nicht ganz gelten lassen, da Doppelsalzbildung und Isomorphie sich vielleicht nicht unbedingt ausschließen, wie J. W. RETGERS[5] meinte, immerhin sind andere Gründe vorhanden, um an dem Isomorphismus des Calcits mit den anderen Karbonaten zu zweifeln.

F. WALLÉRANT[6] dehnt den Begriff der Isomorphie auch auf solche Substanzen aus, die hinsichtlich ihrer Symmetrie voneinander und ihren Mischungen abweichen.

Andere Körper, welche keine chemische Analogie, wohl aber eine bedeutende kristallographische Ähnlichkeit besitzen, hat man isogon genannt, dazu gehören Calcit $CaCO_3$ Rotgiltigerz Ag_3SbS_3 (bei diesen ist auch die Summe der Wertigkeiten dieselbe), ferner Augit und Borax; eine Ähnlichkeit in der Kristallstruktur ist bei solchen Körpern gewiß vorhanden. Durch was dieselbe verursacht wird, ist uns unbekannt.[7] Bei Calcit und Salpeter, welche manche eher als isogon bezeichnen, dürfte nach Ansicht anderer doch Isomorphie vorliegen.

---

1 Auch W. OSTWALD hat bereits 1891 diese Meinung ausgesprochen. Allg. Chem. 1. Aufl., , 950, 1891. — 2 Z. f. phys. Ch. XI, 1892, p. 524. — 3 Auch bei $BeSO_4 + 4H_2O$ tetraonal und $BeSeO_4 + 4H_2O$ rhombisch. — 4 J. W. RETGERS, Z. f. phys. Chemie, X. — 5 Vergl. ie Arbeit R. HOLLMANNS, Z. f. phys. Chem. XXXVI. — 6 Bull. soc. min. **21**, p. 188, 1898. — Vergl. p. 43.

Isomorphie der Plagioklase.

Als ein Beispiel, wie verschieden Isomorphie aufgefasst wird, n Plagioklasgruppe gelten, für die G. Tschermak zeigte, daß sie aus Mis von Albit $NaAlSi_3O_8$ und Anorthit $CaAl_2Si_2O_8$ bestehen, die Mischungs hier vollkommen, wenngleich in der Natur einzelne Mischungen wie (und Labrador auch häufiger vorkommen. Die Mischkristalle entsprecl physikalischen Eigenschaften nach den Anforderungen J. W. Retgers an is Mischungen. Die beiden Grundverbindungen sind aber chemisch nicht da die eine ein saures Silikat, die andere ein Metasilikat ist, es wurde vielfach die Plagioklase als eine morphotrope Reihe, nicht als eine is aufgefaßt.

Nach den Versuchen G. Tschermaks[1] ist die Säure des Anorthits jedoch Metakieselsäure, während bei Albit die Säure $H_8Si_3O_7$ nachgewiese Bei Labradorit wurde das Verhältnis $2H_2SiO_3 + H_8Si_3O_7$ gefunden. I stitution von Albit I und Anorthit II wird von ihm durch folgende dargestellt:

I. II.

(Zur Vereinfachung setzt G. Tschermak statt —O— nur einen S

Bei den Plagioklasen haben wir eine ununterbrochene Mischungsrei dings sind in der Natur gewisse Mischungen bekanntlich häufiger vertr auch künstlich leichter darstellbar.

Alle Eigenschaften der Plagioklase, spezifisches Gewicht, Brechungsqu optische Achsenwinkel, Auslöschungsschiefe, Löslichkeit, Schmelzbarkeit bil kontinuierliche Reihe, sie erfüllen daher alle Bedingungen, die man an is Körper und deren Mischungen stellen kann. Trotzdem sind die Ansich die Isomorphie der Feldspate sehr verschieden. Die Ansicht von A. A der sie, wie ich glaube, ohne genügende Begründung zu den morpl Mischungen gerechnet hat, weil er eben den Begriff der Isomorphie s faßt, hält J. W. Retgers[3] für unrichtig oder wenigstens für unpraktisch u da bei Albit und Anorthit die Summe der Valenzen gleich groß ist, i notwendig.

F. Wallérant[4] beschäftigte sich mit den optischen Eigenschaf Plagioklase und berechnet aus den optischen Konstanten derselben als Fu der Zusammensetzung diejenigen des Albit und Anorthit; er schließt aus der nung des optischen Achsenwinkels, daß nur eine Mischung mit dem Achs 90° vorhanden sein kann, während tatsächlich drei vorhanden sein sollen, die Moleküle von Albit und Anorthit chemische Verbindungen miteinande Über die Isomorphie der Feldspathe äußert sich E. v. Fedorow[5] dahin, Plagioklasreihe keine einheitliche isomorphe Reihe sei, sondern daß vier T vorhanden seien, welche sich wie isomorphe Reihen verhalten. Auch G. W der Ansicht, daß keine isomorphen Verbindungen vorliegen. Die eine daher die Plagioklase[6] als morphotrope Verbindungen auf, wegen der chemischen Analogie, während andere die in der Natur am häufigst kommenden Mischungen als Doppelsalze auffassen, so bildet sich Labrac

[1] Sitz.-Ber. Wiener Ak. 1903, Aprilheft. — [2] l. c., p. 275. — [3] Z. f. phys. Ch. X p. 1—52. — [4] C. R. 1895, **121**, 710. — [5] Sitz. Ber. d. k. b. Akad. München 1898, He — [6] Wie aus Versuchen, die ich ausführte, hervorgeht, besitzen die Plagioklase auch W. Ostwald verlangte Eigenschaft, durch Keime gegenseitig die Übersättigung ihrer (resp. Schmelzlösungen) aufzuheben.

ischten Schmelzen von Anorthit und Albit jedenfalls viel eher als jede andere chung, und ist daraus sogar der Schluß gezogen worden, daß er keine isophe Mischung, sondern ein Doppelsalz darstelle; andererseits zeigt das Studium Gesteine, daß auch aus Schmelzen sich andere Mischungsverhältnisse als jene n können. Wahrscheinlich schied sich bei den Versuchen von F. FOUQUÉ A. MICHEL-LÉVY[1] der Labradorit aus unterkühlter Schmelze ab. E. BARCHET[2] ht aufmerksam, daß aus einem Schmelzflusse isomorpher Substanzen sich t Kristalle mit der gleichen Zusammensetzung aus der Lösung ausscheiden sen, hier spielt die Abkühlungsgeschwindigkeit eine Rolle.

Er meint, daß bei langsamer Kristallisation aus einem Schmelzfluß gleicher e Calcium- und Natriumfeldspath im ersten Moment Labradorit, dann alle ischenglieder bis zum Oligoklas, dieser selbst aber erst im letzten Moment kristallisiere, während bei sehr hoher Abkühlungsgeschwindigkeit die Mittelder übersprungen würden. Das Nichtauftreten der Mittelglieder entspreche erschreitungen der Gleichgewichtszustände, und nur die Bildung des Labradorits rde einem stabilen Zustand entsprechen. Ich sehe den Hauptunterschied in r Unterkühlung bei künstlichen Schmelzen; wesentlich dürfte das Kristallisationsermögen und die Kristallisationsgeschwindigkeit von Einfluß sein, daneben auch ie verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeit.

Wir sehen also, daß der Begriff Isomorphie von verschiedenen Forschern erschieden aufgefaßt wird und im Laufe der Zeit stark gewechselt hat. Da ie Isomorphie für die Einteilung der Mineralien sehr wichtig ist, so empfiehlt s sich für den Mineralogen weniger, den Begriff etwa so enge zu fassen, wie es W. RETGERS tat, und man wird gut tun mehrere Grade der Isomorphie, welche nichts anderes als die Verwandtschaft darstellt, zu unterscheiden. Den öchsten Grad der Verwandtschaft[3] besitzen jene Körper, welche der Definition W. RETGERS entsprechen, andere stellen einen geringeren Grad von Isomorphie r, daher geringere Mischbarkeit, endlich können auch immer noch solche Körper weniger verwandt angesehen werden, bei denen die chemischen und physischen Eigenschaften mehr abweichen.

W. NERNST scheint mir daher das Richtige getroffen zu haben, enn er die Frage, ob Isomorphie vorliegt, als eine mehr nebensächliche bezeichnet nd die Frage eher nach dem Grade der Isomorphie zu stellen geneigt ist. ierbei müssen alle Faktoren: chemische Analogie, kristallographische Übereinstimmung, Bildung von Mischkristallen und übereinstimmende Eigenschaften derselben in Betracht gezogen werden.

Mischbarkeit isomorpher Substanzen.

Schon E. MITSCHERLICH betrachtete die Fähigkeit der Körper, in allen möglichen beliebigen Verhältnissen Mischkristalle zu bilden, als entscheidendes Merkmal um die Isomorphie zu erkennen, es wurde daher von isomorphen Verbindungen, außer den früher angegebenen Bedingungen, auch die Eigenschaft verlangt, in beliebigen Verhältnissen sich zu mischen.

Wenn nun auch isomorphe Körper, falls ihre Löslichkeit nicht sehr verschieden ist, mischbar sind, so ist umgekehrt der Satz, daß Körper, welche sich in beliebigen Verhältnissen mischen können, isomorph sein müssen, nicht richtig, wie die neueren Forschungen gezeigt haben.

W. NERNST[4] präzisiert den gegenwärtigen Stand der Isomorphielehre dadurch, daß er annimmt, daß die Fähigkeit fester Stoffe, ein molekulares festes Gemische zu bilden, eine allgemeine ist, wenigstens kann jeder feste Stoff jede Substanz in Spuren aufnehmen. In den meisten Fällen sind aber Mischkristalle nur inner-

---

[1] Bull. soc. min. 1881, 4, 63. — [2] N. J. f. Min. 1904, Beil. Bd. 18. — [3] R. BRAUNS, l. c., p. 198. — [4] l. c., p. 183.

halb gewisser Grenzen der gegenseitigen Sättigung darstellbar. »Mit der c mischen Analogie wächst der Grad der Mischbarkeit, so daß man die Fähigk innerhalb weiterer Grenzen oder gar in jedem Mengenverhältnis Mischkristalle bilden, fast ausschließlich bei chemisch vergleichbaren Stoffen antrifft.«

Nach W. Nernst liegt also der Isomorphie sozusagen versteckt die Re zu grunde, daß die Mischbarkeit mit der chemischen Analogie wächst, wie a chemisch nahestehende Flüssigkeiten sich in allen Verhältnissen lösen.

Zu diesen ganz richtigen Bemerkungen wäre hinzuzufügen, daß allerdin chemisch analoge Körper auch ähnliche Kristallstruktur haben werden und si leicht mischen, daß aber gerade Substanzen, wie Albit und Anorthit, erstere e saures Silikat, letztere ein Meta- oder Orthosilikat, deren chemische Analogie zweife haft erscheint, sich in allen Verhältnissen mischen, ebenso wie auch andere so chemisch sehr verschiedene Körper sich mischen (vergl. anomale Mischunge p. 81). W. Nernst macht übrigens darauf aufmerksam, daß man durch Tem peraturänderungen viele Kristalle von beschränkter Mischbarkeit in allen Ve ältnissen mischbar machen könnte, er ist aber selbst der Ansicht, daß es nich richtig wäre, die Mischbarkeit in allen Verhältnissen als einzig ausschlaggebende Kriterium für Isomorphie anzusehen.

Immerhin gelangen wir zu einer Definition des Isomorphismus, wenn wi die Eigenschaften der Mischkristalle studieren, aber die Bildung von Misch- kristallen allein kann nicht mehr als Kennzeichen isomorpher Verbindungen allei betrachtet werden, da wir wissen, daß sie auch mitunter nicht isomorphen Körpern zukommt. Auch die isomorphe Fortwachsung ist nicht immer maßgebend (vergl. p. 43). Nach R. Brauns[1] wäre eher die Eigenschaft maßgebend, wenn ein regel- loses Bruchstück eines Kristalls in einer anderen Lösung sich zu einem von ebenen Flächen umschlossenen Kristall ergänzt.

Bei der Mischbarkeit wird aber auch zu berücksichtigen sein, daß dieselbe von der Löslichkeit und Sättigung abhängt; wenn zwei isomorphe Substanzen größere Unterschiede in der Löslichkeit zeigen, so werden sie schwer Misch- kristalle bilden, doch könnten durch Temperaturveränderungen Körper von be- schränkter Mischbarkeit in allen Verhältnissen mischbar gemacht werden (siehe oben p. 47).

Isomorphie von Salpeter und Calcium-Karbonat. Calcit und Natron- salpeter haben die Eigenschaften, Überwachsungen, Schichtkristalle zu bilden, welche nicht mit parallelen Verwachsungen verglichen werden können, ebenso kann Aragonit in einer Lösung von Kalisalpeter weiterwachsen, wie G. Rose be- wiesen hat.[2] Die beiden Substanzen haben sehr nahestehende geometrische Ver- hältnisse sowie auch ähnliches physikalisches Verhalten. Trotzdem haben manche Forscher, wie E. Mitscherlich, Ch. Friedel, P. Groth und zuletzt J. W. Retgers sich dagegen ausgesprochen.[3] A. Arzruni betrachtet sie als isogone, G. Linck als eutropisch, Retgers als morphotrope.

Vom chemischen Standpunkt wird man kaum annehmen können, daß diese Verbindungen, bei denen die Einzelatome, namentlich C und N in verschiedenen Reihen des periodischen Systems liegen, analoge sind, trotz der Gleichheit der Summe der Valenzen, eine gewisse Verwandtschaft kann aber nicht geleugnet werden, es könnte sich also um einen entfernteren Grad von Isomorphie handeln.[4]

V. Meyer[5] wollte sogar so verschiedene Körper, wie Thalliumnitrat und Diphenyljodonium $(C_6H_5)_2$ J—OH möglicherweise als isomorph ansehen, was aber nach den Untersuchungen von A. A. Noyes und C. W. Hapgood[6] nicht der Fall ist.

[1] l. c., p. 186. — [2] Berl. Ber. 1871, 4, 104. — [3] Siehe die überaus reiche Literatur bei Arzruni, p. 214. — [4] Tschermak macht auf die Analogie des Verhaltens dieser Körper mit dem von Albit und Anorthit aufmerksam, wobei sich Ca und Na vertreten, die Molekularvolumina von Salpeter und Calcit stimmen fast ganz überein. — [5] Berl. Ber. 27, 502, 1592. — [6] Z. f. phys. Ch. XXII, 464, 1897.

Doppelsalzbildung isomorpher Körper.

J. W. RETGERS stellte den Satz auf: Chemische Bindung und Mischung ießen sich aus, demgemäß können isomorphe Körper kein Doppelsalz n, wobei er sich auf den chemischen Kontrast beruft. Bei Dolomit gC_2O_6) und Ankerit ($CaFeC_2O_6$), liegen nun allerdings Doppelsalze von indungen vor, welche nicht als streng isomorph angesehen werden können, $CaCO_3$ einer anderen Symmetrieklasse angehört, wie $MgCO_3$ und $FeCO_3$.[1] Eine Ausnahme bildet aber wahrscheinlich der Barytocalcit $CaCO_3 + BaCO_3$ oklin), wenn man sich für eine Isomorphie beider Komponenten entscheidet.

In der Natur besteht auch das Bestreben der Doppelsalzbildung, es wäre von Interesse, die Ursache zu erforschen; so bilden die sehr ver- dten aber nicht streng isomorphen $CaCO_3$ und $MgCO_3$ den Dolomit, $CaCO_3$ $FeCO_3$ den Ankerit, $CaSiO_3$ und $MgSiO_3$ den Diopsid.

R. HOLLMANN[2] hat aus Dampfspannungen isomorpher Mischkristalle den uß gezogen, daß Doppelsalze bei isomorphen Verbindungen glich sind und solche bei Alaun nachgewiesen, ebenso zwischen und Zn-Vitriol (vergleiche p. 73). Dagegen ist E. BARCHET der An- t, daß die R. HOLLMANN- n Beobachtungen nicht eisführend seien; er hat uche mit KCl und KBr, n mit $ZnSO_4 + 7H_2O$ und $SO_4 + 7H_2O$ ausgeführt, che keine Doppelsalze er- en, daher ist er geneigt, Satz von J. W. RETGERS recht zu erhalten.[3] Bezüg- der spezifischen Volume ihrer Abhängigkeit von chemischen Zusammen- ung bei Mischung von CO_3 und $MgCO_3$ bei der lomitbildung vergl. Fig. 10.[4]

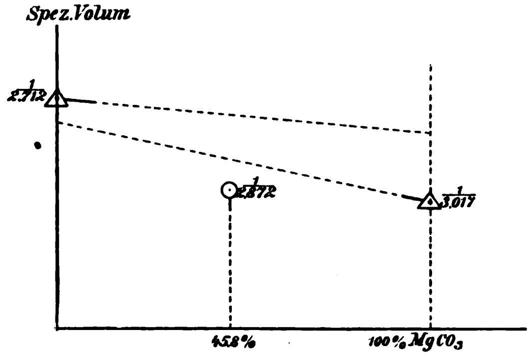


Fig. 10.

Als Grund, warum isomorphe Körper keine Doppelsalze bilden können, b J. W. RETGERS an, daß Mischung und Bindung sich ausschließen, dann sollte n aber auch bei isodimorphen Körpern ähnliches erwarten, auch der chemische ntrast ist z. B. bei $CaCO_3$ und $MgCO_3$ nicht derart, daß physikalische Gemenge geschlossen sein sollten. J. W. RETGERS[5] definiert die Doppelsalze als die iso- rten Punkte in dem Mischungsintervall.

Die Molekularvolumina isomorpher Körper.

Das Molekularvolumen[6] wurde von H. KOPP bei isomorphen Körpern ver- chen, nachdem schon andere Forscher Versuche in dieser Richtung gemacht. KOPP[7] gelangte zu dem Satze, daß sich die spezifischen Gewichte bei iso-

[1] E. MALLARD hält aber auch an der Möglichkeit von isomorphen Mischungen von $CaCO_3$ d $MgCO_3$ fest, er vertritt auch die Ansicht, daß im Barytocalcit $BaCO_3$ und $CaCO_3$ sich ichen. Bull. soc. min. 1895, **18**, 7. — [2] Z. f. phys. Chemie XXXVI, p. 212. — [3] E. BARCHET tzt sich auf die Ansicht von N. A. PUSCHIN (Z. f. anorg. Chemie **36**, 1903, 224) bezüglich der algame, welche festen Lösungen oder isomorphen Gemischen entsprechen. N. J. f. Min. 4). Doch verhalten sich wohl nicht alle Legierungen wie die von N. A. PUSCHIN betrachteten; e die Erwiderung von R. HOLLMANN im Nachtrage. — [4] J. W. RETGERS, Z. f. phys. Chem. 230. — [5] Über Unterschiede zwischen Doppelsalzen und isomorphen Mischungen vergl. auch SOHNCKE, Theor. d. Kristallstruktur, p. 206. — [6] W. MUTHMANN ersetzt diesen Ausdruck durch uivalentvolum, welcher richtiger ist. Z. f. Krist. **22**, 1894, 497. — [7] Ann. Chem. Pharm. 1840, 1. Vergl. W. OSTWALD, Allgem. Chemie I, p. 838.

morphen Körpern wie die Atomgewichte verhalten. Isomorphe Körpe gleiches Atomvolum und ihre kleinsten Teilchen sind nicht nur in de sondern auch in der Größe einander gleich. H. SCHROEDER suchte Bezi zwischen den Molekularvolumina isomorpher Körper;[1] später hat G. Tsc den Satz aufgestellt, daß isomorphe Körper von ähnlicher Zusammense bezug auf ihre spezifischen Volume dieselbe Reihe bilden. Im Anscl diese Arbeiten führte A. SCHRAUF[2] den Begriff des Kristallvolum ein (vergl. p. 91). Weitere Arbeiten stammen von O. PETTERSSON, W. SPRING, CH F. L. PERROT. Durch diese Arbeiten wurde festgestellt, daß die Molekularv der zu einer isomorphen Gruppe gehörigen Körper nicht absolut gleiche, innerhalb gewisser Grenzen verschiedene Größen sind. Es zeigt sich, zweifelhaft isomorphe in allen Verhältnissen mischbare Körper teilwei übereinstimmen, wie dies bei den triklinen Plagioklasen, teilweise be weniger wie dies bei Alaunen und den Sulfaten des Caesiums und Ammon beobachten ist.

		Molek.-Vol.
Albit	$NaAlSi_3O_8$	100,6
Anorthit	$CaAl_2Si_2O_8$	101,2

Kaliumalaun	541,6
Ammoniumalaun	552,2
Natriumalaun	549,2
Rubidiumalaun	551
Caesiumalaun	569,2
Thalliumalaun	550,6

Ähnliches tritt bei Sulfaten auf.[3]

Dagegen sind die Molekularvolumina von NH_4Cl und KJ 35,66 u sehr verschieden.

Wichtig ist noch die Karbonatgruppe, von welcher wir jetzt wiss $CaCO_3$ nicht mit den übrigen im strengen Sinne isomorph ist.

$CaCO_3$	Calcit	36 · 87
$MgCO_3$	Magnesit	27 · 59
$FeCO_3$	Eisenspat	29 · 6
$MnCO_3$	Manganspat	32 · 2
$ZnCO_3$	Zinkspat	28 · 2

Calcit nimmt hier eine Ausnahmestellung ein, gegenüber dem Magn hält sich sein Molekularvolumen wie 4 : 3, vielleicht hängt dies mit viele schieden zwischen Calcit und den übrigen angeführten Karbonaten zus welche nicht gestatten, jenen als mit den übrigen isomorph zu betrachte

Ähnliches Molekularvolumen findet sich aber auch bei isodimorph stanzen, z. B. Bittersalz und Eisenvitriol, deren Molekularvolumina 147 un trotzdem sie verschiedenen Kristallsystemen angehören, ganz übereinstimm allgemeines Gesetz läßt sich also nicht geben, aber gewisse Beziehung doch vorhanden, welche nach W. MUTHMANN[4] im folgenden Satz ausdrückl (wobei er die Quotienten des Molekulargewichts durch die Dichte Äq volum nennt):

»Bei isomorphen Reihen beobachtet man mit einer Vergrößerung des Mo gewichtes zugleich eine Vergrößerung des Äquivalentvolumens, wenn die El durch die die verschiedenen Glieder der Reihe sich unterscheiden, einer im periodischen System angehören; ist das letztere nicht der Fall, so st Molekulargewicht zum Äquivalentvolumen in gar keiner Beziehung.«[5]

---

[1] Sitz.-Ber. W. Akad. 1862, 45, 603. — [2] Physik. Mineralogie. Wien 1868, :
[3] F. L. PERROT, C. R., 1890, III, 967. — [4] Z. f. Krist. 1894, p. 544. — [5] Ibid. p. 5.

Weitere Beziehungen zwischen Atomgewicht und physikalischen Eigen-
ıften lernen wir später kennen.

Isodimorphie.

Eine Anzahl kristallographisch verschiedener Körper hat trotz verschiedenem stallsystem die Eigenschaft Mischkristalle zu bilden, wie dies in der Vitriolppe u. a. zu beobachten ist. Diese Erscheinung findet teilweise in der Isoıorphie ihre Erklärung. Wenn zwei Reihen isomorpher Körper Glieder aufsen, die in beiden Reihen vorkommen, so nennt man solche Körper isoıorph. Man kann Dimorphie einer Substanz, die sich dadurch kundgibt, sie isoliert in zwei verschiedenen Kristallgestalten vorkommt — eigentliche ıorphie[1] — von jener sekundären unterscheiden, bei der die labile Kristallart ıt selbständig, sondern nur in Mischungen mit den anderen vorkommt; die limorphie tritt nur in den Mischkristallen zutage, daher nennt R. BRAUNS[2] letztere Art von Substanzen kryptoisodimorph, und unterscheidet daher ne und versteckte Isodimorphie. In vielen Fällen läßt sich bei derartigen chkristallen der Beweis für diese Kryptoisodimorphie nur schwer erbringen.

Isodimorphie im Mineralreiche.

Wir haben vor allem eine Reihe von Verbindungen, deren Isodimorphie lent ist, während andere versteckte Isodimorphie zeigen, die sich nur in den chungen zeigt.

Zu den ersteren gehören die rhombischen und monoklinen Sulfate mit $_2$O, die Vitriole, z. B. Bittersalz und Eisenvitriol. Ersteres zeigt eine stabile mbische und eine labile monokline Phase, letzterer eine monokline stabile l eine rhombische labile Form.

Diese Gruppe ist durch LECOQ DE BOISBAUDRAN[3] und J. W. RETGERS[4] unterht worden. J. W. RETGERS hat auch durch genaue Bestimmung der spezifischen wichte der Mischkristalle und der Komponenten gezeigt, daß nicht Mischungen es monoklinen und rhombischen Salzes, sondern nur Mischungen rhombischer ze unter sich einerseits und Mischungen monokliner Salze vorkommen. Die zifischen Gewichte gleichgestaltiger Mischungen weisen eine Kontinuität auf, lche graphisch durch eine Gerade darstellbar ist.

Eine isodimorphe Gruppe ist die des Rutils, zu welcher oft auch der Zirkon echnet wurde; nach J. W. RETGERS[5] ist aber Zirkon ein Doppelsalz und ZrO_2 nicht isomorph mit SiO_2, da Zr und Si chemischen Kontrast zeigen; ZrO_2 re eher isomorph mit ThO_2 und $ZrSiO_4$ mit $ThSiO_4$; in der Tat ist der ramidenwinkel beider ganz übereinstimmend. Nach H. BAUMHAUER wären auch stallographische Unterschiede zwischen Zirkon und den übrigen vorhanden, er sie liefern nach H. TRAUBE ähnliche Ätzfiguren.

	Quadratisch	Rhombisch	Quadratisch
TiO_2	Rutil	Brookit	Anatas
SnO_2	Zinnstein	Künstlich	Künstlich
SiO_2	—	Tridymit	—
$ZrO_2 \cdot SiO_2$	Zirkon	—	—

Weitere Beispiele sind die Zinkblendegruppe ZnS, FeS, NiS, MnS, CdS, i welchen nicht die beiden Reihen regulär-tetraëdrisch und hexagonal-rhomboëdch selbständig vorkommen. Zu den isodimorphen werden auch die Modifitionen von Sb_2O_3 (regulär und rhombisch) und von As_2O_3 (regulär und monon) gerechnet.

---

[1] K. VON HAUER, Verh. d. geolog. Reichs-Anstalt Wien 1880, p. 186. — [2] Chem. Miner. 204. — [3] Ann. chim. phys. 1866, **18**. — [4] Z. f. phys. Ch. III, 1889, 534. — [5] N. J. f. Min. 16, Beilage, Bd. **10**, 470.

H. Schultze hat Mischungen zwischen dem tetragonal-hemiëdrischen fenit und dem monoklinen Krokoit hergestellt, welche für Isodimorphie $PbMoO_4$ und $PbCrO_4$ sprechen.[1] Es entstanden folgende Mischungen mi prozentualen Zusammensetzung:

	Tetragonale I	II	III	Monokline IV	V
$PbMoO_4$	74	66	58	27	10
$PbCrO_4$	26	34	42	73	90

Das Mischungsgesetz könnte daher lauten:

tetragonal 42 % $PbCrO_4$ — $PbMoO_4$ 27 % monoklin.

In der Karbonatreihe hat J. W. Retgers nachgewiesen, daß $CaCO_3$ mit den anderen $MgCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$, $ZnCO_3$ isomorph ist, daher die früher angenommene Gruppierung der rhombischen Karbonate als isodim mit den rhomboëdrischen nicht aufrecht erhalten werden kann; es dürften hexagonal-rhomboëdrische labile Modifikationen $BaCO_3$, $SrCO_3$, $PbCO_3$ exist die mit $CaCO_3$ isomorphe Mischungen bilden, und die mit $CaCO_3$ die r boëdrische isodimorphe Reihe repräsentieren. J. W. Retgers[2] trennt hi die Nitrate $NaNO_3$, KNO_3 ganz von der Karbonatgruppe ab, was aber k wegs einwandfrei ist, allerdings kann man sie als »morphotrope« Verbindu betrachten.

Ein Gegenstück zu dem Verhalten von $BaCO_3$ und $CaCO_3$ liefern Salze KNO_3 und $AgNO_3$ indem sie wie die erstgenannten das Salz CaBa(das Doppelsalz $KAg(NO_3)_2$ bilden; dieses ist wie der Barytocalcit mon während seine Komponenten wie bei Barytocalcit rhombisch sind. Die Komponente KNO_3 ist mit $CaCO_3$ (Aragonit) entweder morphotrop oder isom während die beiden Nitrate isodimorph sind; die Kristalle zeigen aber ge kristallographische Ähnlichkeiten. Nach A. Arzruni liegen hier morpho Beziehungen vor.

Pyroxengruppe.

Bei Pyroxen, Olivin vermutet J W. Retgers versteckte Isodimorphi Doppelsalzbildung, indem er Diopsid $CaMgSi_2O_6$ als solches auffaßt, dieser nach ihm mit $CaSiO_3$, $MgSiO_3$ nicht isomorph sein. Isomorph sind jede $MgSiO_3$ und $FeSiO_3$, welche im monoklinen System kristallisieren, CaSi(dimorph, monoklin und hexagonal, in Mischungen mit $MnSiO_3$ triklin. Mn (Rhodonit) ist triklin, mischt sich mit monoklinen Pyroxen und mit CaSiC wären also hier die Verbindungen von $MgSiO_3$ mit $CaSiO_3$ Doppelsalze.

Zwischen den Doppelsalzen und den einfachen nimmt J. W. Retgers[3] mo tropische Beziehungen an; dabei zeigen aber alle jene Salze übereinstimm morphologische Eigenschaften, wie dies sonst nur bei isomorphen der Fa Nicht ganz aufgeklärt ist die Olivingruppe: Forsterit (Mg_2SiO_4), zeigt gege den anderen kristallographische Abweichungen.[4] K. Thadéeff[5] glaubt an Dimorphie des Magnesium- und Eisenoxydulsilikates in den Mineralien c Gruppe. Der Monticellit könnte als Doppelsalz aufgefaßt werden (CaMgS oder als isomorphe Mischung; ohne Darstellung von Mischkristallen läßt die Frage kaum lösen, nachdem aber auch andere Mischungen von Ca_2 und Mg_2SiO_4 vorkommen, so dürfte eher isomorphe Mischung vorliegen.

Isodimorphe Mischungen.

Wenn zwei nicht in gleicher Symmetrieabteilung kristallisierende Subst z. B. Bittersalz und Eisenvitriol Mischkristalle bilden, hat man eine isodim

[1] Wulfenit $PbMoO_4$ und Scheelit $CaWO_4$ sind nach J. W. Retgers wahrscheinli dimorph und nicht isomorph. Z. f. phys. Ch. XII, p. 526. — [2] N. J. f. Min. 1889 I, 1 [3] Z. f. phys. Ch. XVI, 1895, 615. — [4] M. Bauer, N. J. f. Min. 1887, I, 1. — [5] Z. f. 26, 1896, 71.

schung anzunehmen, da isomorphe Mischungen nur innerhalb derselben Symmetrie-sse möglich sind. Jede der betreffenden Verbindungen ist dimorph und zeigt e stabile und eine labile Form. Es mischen sich nun die an A reichen bilen Kristalle mit der labilen Form von B und umgekehrt. Solche isodimorphe schungen hat J. W. RETGERS vielfach hergestellt, im Mineralreich scheinen aber lche nicht gerade häufig zu sein, oder sie treten nur so auf, daß die eine bstanz in kleinen Mengen sich beteiligt, also kryptodimorph auftritt; in diesem alle beobachtet man natürlich, daß die vorherrschende Substanz der in ge-ngerer Menge vorkommenden ihre Kristallform aufdrängt.

Auch unter den Mineralien wären also isodimorphe Mischkristalle zu nennen: e von $KAlSi_3O_8$ und $NaAlSi_3O_8$, solche Mischungen von Kalifeldspath und Natron-ldspath, die aber nur eine beschränkte Mischungsreihe bilden, sind sehr häufig, ferner hören hierher die blei- und zinkhaltigen Aragonite,[1] die Mg-haltigen Calcite, e Ca- und chromhaltigen Wulfenite, die molybdänhaltigen Scheelite, möglicher-eise die SiO_2-haltigen Braunite. Wie es mit dem Arsenkiese steht, ob er ein oppelsalz FeAsS oder eine Mischung von FeS_2 und $FeAs_2$ ist, dürfte noch cht aufgeklärt sein.[2]

In vielen Fällen isodimorpher Mischung ist die eine labile Komponente ar nicht oder nur unvollkommen bekannt, oder es sind zwei Komponenten nicht vollständig bekannt, hier ist der Beweis der isodimorphen Mischung erst zu führen, dies ist durch J. W. RETGERS vermittelst der spezifischen Gewichte in vielen Fällen wie bei den Vitriolen durchgeführt worden, so bei der scheinbaren Mischung rhombischen Bittersalzes und monoklinen Eisenvitriols; trägt man die spezifischen Volume als Ordinaten, die Gewichtsprozente als Abszissen auf, so bekommt man zwei voneinander unabhängige Gerade.

Die Mischungsreihe wird nach J. W. RETGERS durch den Maximalgehalt der labilen Bestandteile in den Mischkristallen in Gewichtsprozenten ausgedrückt. Bei dem eben erwähnten Beispiel der isodimorphen Mischung von Bittersalz und Eisenvitriol würde die Labilität der instabilen Modifikation ausgedrückt durch: monokline 54 · 07 % $MgSO_4\,7\,H_2O$—$FeSO_4\,7\,H_2O$ 18 · 78 % rhombisch.

Unter den Elementen sind namentlich die Mischkristalle von S und Se, welche von W. MUTHMANN[3] untersucht wurden, bemerkenswert; es wurden zweierlei Mischkristalle des monoklinen Systems dargestellt, die einen Misch-kristalle enthalten bis zu 95 % Selen und stimmen mit der monoklinen Modi-fikation des Selens überein, während die anderen der dritten monoklinen Modifi-kation des Schwefels gleichen. Rhombischer Schwefel bildet bis zu 35 % Selen-gehalt rhombische Mischkristalle mit Selen.

Bezüglich der kristallinischen Mischungen des Schwefelselen betrachtet sie B. RINGER[4] als isomorphe Mischungen, B. RATHKE[5] jedoch als solche von mindestens zwei Verbindungen des Schwefels und Selens, man bekommt nicht identische Lösungen, wenn man einerseits Mischkristalle von S und Se, andererseits jedes Element für sich in entsprechender Menge in CS_2 löst.

Isodimorphe Mischung und Doppelsalzbildung. J. W. RETGERS wollte Doppelsalzbildung nicht bei isomorphen Körpern anerkennen. Dagegen haben wir bei isodimorphen Mischungen außer den mit vorwiegender Komponente A und den mit vorwiegender Komponente B ein außerhalb der Mischungsreihen fallendes Doppelsalz. Die Verhältnisse wurden von J. W. RETGERS bei KNO_3 rhombisch und $AgNO_3$ rhombisch, die, wie er durch die spezifischen Gewichte nachwies, nicht isomorph, sondern isodimorph sind, studiert; beide bilden ein monoklines Doppelsalz $KAgN_2O_6$.

---

[1] H. TRAUBE, Z. f. Krist. 1889, **15**, 410. — [2] Vergl. A. ARZRUNI, l. c., p. 208. — [3] Z. f. Krist. 1890, **17**, 337. — [4] Z. f. anorg. Chemie **32**, 1902, 183. — [5] Berl. Ber. **36**, 1903, 596.

Massenisomorphie. Durch DANIEL KLEIN[1] wurde dieser Begriff eingeführt. Zwei isomorphe Verbindungen können entweder ähnliche chemische Konstitution haben oder sie sind zumeist aus denselben Elementen oder analogen chemischen Elementen zusammengesetzt. Erstere zeigen Konstitutionsisomorphie, letztere Massenisomorphie, diese kommt nur vor bei Körpern, welche bis auf zwei bis drei Einheiten dieselbe prozentische Zusammensetzung haben, z. B. Bor-wolframsauren Salzen etc.

D. KLEIN[2] machte die Mischbarkeit in allen Verhältnissen von

$$9\,WO_3\ B_2O_3 \cdot 2\,H_2O + 22\,aq$$
$$12\,WO_3\ SiO_2 \cdot 4\,H_2O + 29\,aq$$
$$9\,WO_3\ B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot H_2O + 23\,aq$$

sowie einiger anderer ähnlicher Körper bekannt. Ähnliches war von MARIGNAC[3] bei Doppelfluortitanaten und Oxyfluordoppeltitanaten des Niobs und Wolframs sowie anderen Salzen festgestellt und auch FOCK[4] zeigte, daß Kristalle von verschiedenem Wassergehalt wie

$$3\,KCl\,Tl\,Cl_3 \cdot 2H_2O$$
$$3\,KCl\,In\,Cl_3 \cdot 1\tfrac{1}{2}H_2O$$

die er für isodimorph hält, zusammen kristallisieren.

Ähnliches tritt bei manchen organischen Salzen ein.[5] A. JOHNSEN, welcher die ausführliche Literatur wiedergibt, vergleicht mit den genannten Salzen die Mineralien Boleit $3[PbCl(OH) \cdot CuCl \cdot OH]AgCl$ und Cumengeit $PbCl_2 CuO\, 2H_2O$, welche miteinander Verwachsungen bilden. Eine Erklärung jener Mischungen zu geben, ist schwierig, sind es isomorphe oder isodimorphe oder morphotrope Mischungen, oder ist die Erklärung A. FOCKS annehmbar, daß jede der betreffenden Substanzen verschieden große physikalische Moleküle bildet? In denjenigen der einen Substanz würde die andere einige chemische Moleküle durch ihre eigenen ersetzen.

Wenn nun einerseits ganz reine Verbindungen ohne isomorphe Beimengung ziemlich selten sind, so sind andererseits in der Natur Beispiele von ununterbrochener Mischungsreihe im ganzen selten. Es scheinen die Bedingungen zur Erzeugung einer solchen seltener zu sein, denn die in der Natur vorkommenden Alaune und Vitriole, die wir künstlich in allen Mischungsverhältnissen kristallisiert herstellen können, sind zumeist ziemlich rein und ungemischt. Es scheint, daß auch dort, wo die ununterbrochene Mischungsreihe vorkommt und jedenfalls auf künstlichem Wege hergestellt werden kann, doch gewisse Typen häufiger vorkommen, wie sich in der Plagioklasreihe am leichtesten der Labradorit bildet.

Trotzdem die reinen Endglieder einer isomorphen Mischungsreihe oft unbekannt sind, so kann man doch in vielen Fällen aus der schwankenden Zusammensetzung dieser auf eine solche schließen und in vielen Fällen auch ableiten, wenn die Endglieder nur geringe Mengen einer zweiten Verbindung enthalten; bei Granat, Augit, ist dies auch leicht zu beweisen, während in anderen Fällen, wenn auch solche Mischkristalle fehlen, die ganz vorwiegend aus einem Endglied bestehen, die Aufstellung ihrer Formel hypothetischer wird, wie bei Glimmern, Chabasit, Harmotom.

Schichtkristalle und schaliger Bau.

Wenn man einen Kristall in eine gesättigte Lösung einer isomorphen Substanz bringt, so löst er sich anfangs etwas auf, wächst dann aber wie in seiner eigenen Lösung weiter, diese Eigenschaft ist teilweise auch nichtisomorphen Körpern

1 Bull. soc. min. V, 1882, 260. — 2 Bull. soc. min. 1879, p. 91. — 3 Ann. chim. phys. 69, 1863, 5. — 4 Z. f. Krist. 6, 1881, p. 171. — 5 Vergl. W. MUTHMANN, Z. f. Krist. 19, 1891, p. 357.

, so daß sie kein sicheres Kriterium für Isomorphie abgibt. In der Natur men solche Schichtkristalle häufig vor, z. B. bei Turmalin, Augit; hierher ge- auch die Kristalle mit schaligem Bau, welche wir bei Plagioklasen, Augiten, blenden beobachtet haben. Während wir bei Alaunen, Vitriolen solche Schicht- alle durch Einhängen eines fertigen Kristalls in die Lösung des isomorphen pers erhalten, tritt in der Natur der umgekehrte Fall ein, die Lösung ver- ert sich allmählich, dann erhält man Kristalle von schaligem Bau, die oft ar durch die Farbe verschieden sind. Bei Plagioklasen, welche aus Schmelz- entstehen, ebenso bei Olivinen und Augiten ist der innere Kern aus der werer schmelzbaren Substanz gebildet. Bei Turmalinen, welche aus heißer, seriger Lösung unter Druck entstanden sein dürften, sieht man oft rosafarbenen hiumturmalin von eisenoxydulreicherem, grünem umschlossen.

E. Sommerfeldt[1] äußert sich über das Wachstum isomorpher Mischkristalle in, daß bei isomorphen Mischkristallen das Wachstum in Schichten von stets chbleibender prozentischer Zusammensetzung fortschreitet, so lange die thermo- amischen unabhängigen Variabeln: Konzentration der flüssigen Phase, Druck, emperatur als annähernd konstant betrachtet werden dürfen; nur bei adsorptions- tigen Mischkristallen kann unter diesen Umständen eine Zonarstruktur zu stande mmen. Bei isomorphen Mischkristallen kann letztere nur durch die Ver- derungen des Lösungsmittels oder durch beträchtliche Schwankungen von Druck nd Temperatur bewirkt werden.

Diffusion in festen Körpern.

Diese Schichtkristalle des Mineralreiches sind noch in anderer Beziehung n Wichtigkeit. Betrachtet man sie mit van't Hoff als feste Lösungen, so ßte nach letzterem die Möglichkeit der Diffusionsfähigkeit vorliegen. otzdem aber solche Bildungen viele Jahrtausende miteinander in Berührung nd, so sind die Grenzen auch heute noch haarscharf und trotzdem ja Umwand- ngen der Kristalle durch äußere Einflüsse möglich sind, hat man an jenen enzen niemals eine Veränderung wahrgenommen, es scheint also hier keine ur von Diffusion stattgefunden zu haben.

Bezüglich der Diffusion in festen Lösungen, vergl. auch O. Lehmann flüssige ristalle p. 171; er spricht sich gegen die Diffusion aus.

W. Spring[2] ist der Ansicht, daß durch seine Versuche bewiesen ist, daß e Körper im festen Aggregatzustand durch sehr großen Druck ineinander diffun- eren können und daß sie feste Lösungen bilden. Der Grad der Diffusion ist ehr verschieden, bei isomorphen Mischkristallen ist er sehr klein. J. W. Retgers[3] aubt, aus den Versuchen von H. Vater, welcher die Permeabilität von Calcit- istallen für Farbstoff behauptete, schließen zu können, daß die Diffusion fester Körper in feste möglich sei.

Parallele Verwachsungen.

Nicht in eine Reihe mit isodimorphen Mischungen dürfen jene Mischungen gestellt werden, bei denen es sich um parallele Verwachsungen von Körpern handelt, die oft im Kristallsystem verschieden auch geringe chemische Ähn- ichkeit besitzen, seltener gar keine Beziehung zeigen. Solche kommen auch bei Körpern vor, die im Verhältnisse der Dimorphie stehen, z. B. bei Calcit und Aragonit, Augit und Hornblende, bei Albit (Na, K) $AlSi_3O_8$ und Orthoklas K, Na) $AlSi_3O_8$, die vielleicht im Verhältnisse der Isodimorphie stehen, dann

[1] N. J. f. Min. 1902, II, 62. — [2] Bull. Ac. roy. de Belgique 1899, N. 12. W. Spring elt trockene, pulverige Kreide durch 17 Jahre in einer Schraubenpresse und beobachtete, daß eselbe unter dem Einflusse des Druckes einen muscheligen Bruch erhielt, die Kreide ist ocker- lb geworden, die Härte ist außen die des Marmors. — [3] Z. f. phys. Ch. XII, 535. 1893.

aber bei chemisch sehr entfernten Körpern, wie bei dem triklinen Cyanit dem rhombischen Staurolith.

Wie es mit den von O. LEHMANN[1] und WAKKERNAGEL beschriel heterogener Art verhält, ist noch ungewiß. Letzterer hat Bleinitrat orientie Alaun, Alaun auf Borazit erhalten.

M. L. FRANKENHEIM[2] erwähnt, daß aus Jodkalium orientierte Kristalle erl werden, wenn als Unterlage Glimmer genommen wird, ebenso bei Natrium auf Gyps.

K. VON HAUER[3] meint, daß derartige Überwachsungen ein untrügl Kriterium für eine kristallographische Verwandtschaft geben, die auf Wege der kristallographischen vergleichenden Bestimmung nicht mit gl apodiktischer Sicherheit sich vermitteln läßt, da die gleiche Form und äh Zusammensetzung nicht in allen Fällen sie verbürgt.

Man vergißt jedoch dabei, die Löslichkeit in Betracht zu ziehen. Tat ist, daß auch ein nicht isomorphes Salz in der Lösung eines anderen wachsen kann, wie K_2SO_4 in der Lösung von $KNaSO_4$, sowie $NaNO_3$ auf C welche allerdings von manchen Forschern für isomorphe angesehen werde

G. BODLÄNDER ist geneigt, auch die regelmäßigen Verwachsungen wechselseitigen Durchdringungen von Eisenglanz, Rutil oder von monokline triklinen Feldspaten zu den Adsorptionen zu rechnen (l. c., p. 90).

O. MÜGGE hat die regelmäßigen Verwachsungen bezüglich der chemis Verhältnisse geprüft, es scheint doch eine gewisse Ähnlichkeit mit isomo Mischungen insofern zu bestehen, als bei parallelen Verwachsungen tei chemische Ähnlichkeit zu beobachten ist, z. B. bei Boleit-Cumengeït, C Humit, Glimmer-Chlorit, Kalkspat-Barytocalcit, Orthoklas-Plagioklas u. a.

In den allermeisten regelmäßigen Verwachsungen enthalten beide Ko nenten ein gleiches Atom oder eine gleiche Atomgruppe, wofür O. MÜGGE[4] Beispiele gibt, jedenfalls wird regelmäßige Verwachsung dadurch begünstig die Komponenten gleiche Atome oder Atomgruppen enthalten, allerdings ko Ausnahmen vor.

Das ist auch der Grund, warum regelmäßige Verwachsungen bei polymo Substanzen besonders häufig sind und es erscheinen daher isomorphe wachsungen als Spezialfall der Verwachsungen überhaupt. Es gibt auch gänge beider Arten von Verwachsungen. Immerhin ist ein Vergleich beide Interesse.

Darstellung von isomorphen Mischkristallen.

Zum Studium der isomorphen Körper ist die Herstellung des wichti Kriteriums für Isomorphie, der Reihe von isomorphen Mischkristallen, unerlä da die physikalischen Eigenschaften derselben jedenfalls von der größten Wi keit sind, ferner ist aber der Vergleich der Lösungen resp. Schmelzen mit aus ihnen entstehenden Mischkristallen, welcher früher wenig beachtet w nach den neueren Forschungen notwendig.

Der bequemste Weg zur Herstellung[5] von Mischkristallen ist der Mischung von Lösungen, auch auf dem Wege des Schmelzflusses kann künstliche Mischkristalle erhalten und sind für den Mineralogen und Petrogr namentlich die von F. FOUQUÉ und A. MICHEL-LÉVY dargestellten Plagic von Wichtigkeit gewesen, doch ergab es sich, daß alle in der Natur vo menden oder überhaupt möglichen Mischungen auf diese Weise nicht herst waren (vergl. p. 47), da gewisse Mischungen, wie Labrador sich viel le

[1] Molekularphysik I, 410. — [2] KARSTENS Archiv für Naturlehre 1825, V, 2 [3] Sitz. Ber. d. Wiener Ak. 1860, **39**, 439, Verhandl. geolog. Reichsanstalt 1877, 187 1880. — [4] N. J. für Min. Beil., Bd. **16**, 1903, 460. — [5] Darüber siehe A. FOCK, Z. f. 1897, **28**.

en; die sauren Plagioklase werden sich leichter aus wässerigen Lösungen bei erer Temperatur unter Druck herstellen lassen.

D. J. Hissink[1] stellte aus geschmolzenen Mischungen von KNO_3 und $NaNO_3$ chkristalle her, sie weisen eine Lücke von etwa 24% bis 85% Mol. KNO_3 (bei 218°). Es können also Substanzen, die aus Lösungen getrennt stallisieren, durch Zusammenschmelzen Mischkristalle bilden, nso wie auch der umgekehrte Fall möglich ist.

Auch durch Sublimation kann man isomorphe Mischkristalle erhalten, G. Bruni und M. Padoa[2] gezeigt haben, indem sie Quecksilberiodid und mid gleichzeitig sublimieren ließen; die Methode empfiehlt sich besonders Substanzen, für die es kein Lösungsmittel gibt.

Im allgemeinen wächst mit dem Grade der Isomorphie die Mischbarkeit. Nach J. W. Retgers haben wir bei der Mischbarkeit zweier Verbindungen ende Fälle zu unterscheiden:

1. Es bildet sich eine ununterbrochene Mischungsreihe. Die physikalischen Eigenschaften gleichen sich in der Mischungsreihe stetig und sind additiv.
2. Beschränkte Mischbarkeit, auch hier sind die Eigenschaften additive.
3. Beschränkte Mischbarkeit bei Auftreten von Isodimorphie, die Lücke in der Mischungsreihe ist klein.
4. Beschränkte Mischbarkeit mit großer Lücke in der Mischungsreihe, die Verbindungen sind isodimorph.
5. Mischbarkeit mit Doppelsalzbildung in der Mitte der Reihe, dieses Doppelsalz mischt sich keinem der einfachen Salze. Die Lücke ist gewöhnlich sehr groß. Beispiel: Calcit ($CaCO_3$) und Magnesit ($MgCO_3$) geben das Doppelsalz Dolomit $MgCaC_2O_6$, welches man früher für eine isomorphe Mischung hielt, es hat sich aber gezeigt, daß $CaCO_3$ nicht mit Dolomit isomorph ist, da letzterer einer anderen Symmetrieabteilung angehört.
6. Keine merkliche Mischbarkeit mit oder ohne Doppelsalzbildung.

Bei Mineralien fehlt zum Nachweise der Isomorphie gerade einer der htigsten Belege, der experimentelle der Mischbarkeit, und da eine kontinuierie lückenlose Mischungsreihe wie bei den Plagioklasen nur bei wenigen isophen Verbindungen des Mineralreiches zu konstatieren ist, so läßt sich auch : verlangte Konstatierung der kontinuierlichen Änderung der physikalischen genschaften innerhalb der Mischungsreihe nur schwer erlangen, es ist daher Mineralreiche oft eher Isomorphie zu vermuten, aber schwer mit Sicherheit chzuweisen. Ist eine sprungweise Änderung der physikalischen Eigenschaften hzunehmen, so wird man eher Isomorphie auszuschließen haben.

Es wären daher in manchen Fällen, wo bei Mineralgruppen Isomorphie mutet wird, aber nicht nachweisbar ist, derartige Mischversuche zu machen, z. B. der Karbonatgruppe, bei Silikaten. Aus Schmelzen gelingt es aber nicht immer, e Mischungen, die möglich sind, herzustellen, so erhielten F. Fouqué und Michel-Lévy nicht alle Mischungen, sondern vorzugsweise Labrador, dann Oligois, die eben die stabilsten Mischungen sind, die ja auch in der Natur die ufigeren sind. Trotzdem könnten in vielen Fällen, z. B. zur Lösung der Olivinge, solche Mischungen herangezogen werden.

Die Eigenschaften isomorpher Mischkristalle.

Geometrische Eigenschaften. Es war zu erwarten, daß die Winkel Mischkristalle, resp. deren kristallographische Konstanten, sich proportional der chemischen Zusammensetzung ändern; dies tritt auch meistens ein, aber

[1] Z. f. phys. Ch. XXXII, p. 562. — [2] Atti. R. Accad. dei Lincei, 1902, 565.

es gibt von dieser Regel wohl auch Ausnahmen. Eine Bestätigung d zeigen die Karbonate von $MgCO_3$ und $FeCO_3$.[1]

Durch die Untersuchung H. DUFETS[2] an Mischungen von $MgSO_4$ und $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ ist nachgewiesen, daß eine Kontinuität in geometrisc chemischer Beziehung bei den Mischkristallen besteht; die graphische Da ergibt bei ihnen eine gerade Linie. Es liegt im allgemeinen die Gru der Mischung zwischen denen der Bestandteile. Ausnahmen von diese kommen aber, wie bei verschiedenen Mineralgruppen, z. B. den Plag einzelnen Karbonaten u. a. vor; bei den Mischungen von $KClO_4$ und wie es P. GROTH[3] bewies. Der Grund dürfte in der großen Verschieden Löslichkeit dieser Salze liegen. Sie können, wie bei diesen tatsächlic obachten, sogar Winkel zeigen, welche über die der Mischkristalle hina Zur Erklärung dieser anomalen Erscheinung kann vielleicht die Tatsach gezogen werden, daß zumeist die kristallographische Ausbildung der Misc weniger vollkommen ist als die der sich mischenden Grundverbindun sind die Mischkristalle nur Aggregate, oder sie zeigen, wie bei den Ka Krümmungen, sie können oft auch Störungen in der Kristallisation zeig allgemeinen sind die Mischkristalle weniger gut und kleiner Komponenten ausgebildet.

Spezifisches Gewicht isomorpher Mischkristalle.

Wenn isomorphe Mischkristalle physikalische Gemische sind, sc viele Eigenschaften derselben additive sein, dies wird namentlich bei dem zu beobachten sein, man wird keine Kontraktion, aber auch keine Di bei der Mischung der Kristalle beobachten.

Die spezifischen Volumina der Mischkristalle von Kaliumsulfat und Am sulfat zeigen in der Tat nach den Untersuchungen von J. W. RETGERS Veränderung.

Schon 1864 wies G. TSCHERMAK nach, daß das spezifische Gew Mischkristallen eine Funktion der spezifischen Gewichte der Kompone Es seien m und n die im Mischkristall vorhandenen Grammmoleküle zwe ponenten mit den Molekulargewichten A und B, M und N ihre Molekula und ist das spezifische Gewicht des Mischkristalls δ, so hat man n Mischungsregel

$$\delta = \frac{mA + nB}{mM + nN}.$$

Man kann das spezifische Gewicht der Mischkristalle aus ihrer ch Zusammensetzung berechnen und umgekehrt. Besser ist es noch, das sp Volumen anzuführen: $\omega = \frac{1}{\delta}$.

J. W. RETGERS hat genaue Untersuchungen der spezifischen Gewi morpher Mischkristalle vorgenommen, es ergab sich folgendes Gesetz:

»Bei isomorphen Mischungen herrscht Proportionalität zw spezifischem Gewicht (resp. spezifischem Volum) und chemisc sammensetzung.«

Bei Körpern, welche sich vollkommen mischen, erhält man beim A der Gewichtsprozente als Abszissen und der spezifischen Volumina als C eine gerade Linie, die bei lückenloser Mischungsreihe natürlich nicht unte ist; bei beschränkter Mischbarkeit besteht die Linie aus zwei Stücken, we

---

[1] J. W. RETGERS macht auf den ähnlichen Kristallhabitus isomorpher Körper au — [2] Bull. soc. min. 1889, XII, 22. — [3] Pgg. Ann. 1868, **133**, 193. — [4] Z. f. ph. Cl V, VI, VIII.

 Fortsetzung des andern bildet.[1] Für das Gesetz hat J. W. RETGERS folgen- sdruck gebraucht

$$\omega = \frac{\omega_2 - \omega_1}{100} m_2 + \omega_1,$$

das spezifische Volumen des Mischkristalls ω und die seiner Komponenten ω_2 bezeichnet werden; die chemische Zusammensetzung wird in Gewichts- n m_2 und $100 - m_2$ für die beiden Komponenten ausgedrückt. Ver- man die spezifischen Gewichte δ, so erhält man

$$\delta = \frac{\delta_2 - \delta_1}{100} v_2 + \delta_1,$$

δ_1 und δ_2 die spezifischen Gewichte der Komponenten sind $(100 - v_2)$ und Volummengen sind.

G. WULFF[2] hat diesen Ausdrücken eine etwas andere Form gegeben, indem $= m_1 + m_2$ resp. $100 = v_1 + v_2$ setzt, dann werden die Formeln

$$\omega (m_1 + m_2) = m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2$$
$$\delta (v_1 + v_2) = v_1 \delta_1 + v_2 \delta_2.$$

Die Masse der Mischung $\delta (v_1 + v_2)$ ist gleich der Summe der n der sich mischenden Komponenten (Formel II), dagegen sagt I aus, daß das Volum der Mischung der Summe der Volume der Kom- en gleich ist. J. W. RETGERS zieht es vor, die Proportionalität im spezifischen t in Volumprozenten auszudrücken; ob andere skalare Eigenschaften eben- ieser Formel folgen, wie C. VIOLA (s. Nachtrag) meint, ist noch zu beweisen.

Die optischen Eigenschaften isomorpher Mischkristalle.

Wir wissen, daß bei isomorphen Mischungen die Farbe sich proportional , wenn eine der Komponenten farblos, die andere farbig ist, wie bei ngen von Chromalaun und Kalialaun oder bei den Vitriolen; die Änderung ntinuierlich bei einer Reihe von Mischkristallen und kann zum Nachweis omorphie benützt werden.[3]

Wichtige Untersuchungen sind für die Brechungsquotienten isomorpher ngen ausgeführt worden, insbesondere von H. DUFET, E. MALLARD, G. BOFF; dabei ergab sich die Gesetzmäßigkeit: Die Differenzen zwischen rechungsexponenten einer Mischung zweier isomorpher Salze und den- der Komponenten verhalten sich wie die Anzahl der in der Mischung ent- n Äquivalente beider Salze. Es seien N n n' die Brechungsexponenten ischung und der beiden Komponenten, p, p' die Molekulargewichte der n, so hat man

$$N = \frac{pn + p'n'}{p + p'}.$$

Trägt man die Molekulargewichte auf die Abszissenachse, die Brechungs- nten auf die Ordinatenachse auf, so ist die Kurve eine Gerade, wie dies en Salzen $MgSO_4 + 7H_2O$, $NiSO_4 + 7H_2O$ durch H. DUFET bewiesen Diese Gesetzmäßigkeit steht im Zusammenhange mit dem J. H. GLADSTONE- Gesetze über das spezifische Brechungsvermögen. Auch an den Winkeln tischen Achsen bestätigt es sich und stimmen Berechnung und Beobachtung er bis auf 20′.

---

1 Z. f. phys. Chem. III, 1889, 524. — 2 Z. f. Krist. **36**, 1, 1902. — 3 J. W. RETGERS, ys. Chem. VIII, 1891, 6.

E. MALLARD hat einen etwas verschiedenen Ausdruck für den Z hang zwischen Brechungsquotienten der Mischkristalle und dem Menger und den Brechungsquotienten der Komponenten. A. LAVENIR[1] leitete c brechungsquotienten der Seignettesalze und deren Mischkristalle nach Formel ab. Es seien n_x, n_y, n_z die Hauptbrechungsquotienten der Mis n'_x, n'_y, n'_z bezw. n''_x, n''_y, n''_z die der Komponenten, so hat man:

$$n_x = K'n'_x + K''n''_x$$
$$n_y = K'n'_y + K''n''_y$$
$$n_z = K'n'_z + K''n''_z$$
$$K' + K'' = 1.$$

Mit Hilfe dieser Formeln lassen sich aus dem beobachteten V optischen Achsen die in den Mischungen enthaltenen Mengen beider rechnen. Die Übereinstimmung ist eine ziemlich angenäherte, wenn rechnete und beobachtete Werte vergleicht.

G. WULFF kommt zu dem Resultat, daß parallel einer optischen . einen Kristalls die Größe der Doppelbrechung des Mischkristalls pr der Menge und Größe der Doppelbrechung des anderen Kristalls ist.

Daneben hat auch ausgehend von der E. MALLARDschen Formel F. W. die optischen Konstanten der Mischkristalle bei den Komponenten l wobei er nachwies, daß speziell die Auslöschungsschiefen der Mischung denen der Komponenten liegen.

M. SCHUSTER[3] hat die Lage der optischen Elastizitätsachsen d klase festgestellt; aus derselben läßt sich das Mischungsverhältnis Albit und Anorthit feststellen. Ähnliches ist für die Olivinreihe von gefunden worden. Der Achsenwinkel in der Bronzitreihe und der Di wächst nach G. TSCHERMAK[5] mit dem Eisengehalt. Ähnliches trit anderen Pyroxenen ein.[6]

Bei der Untersuchung der optischen Eigenschaften der isomorp

$$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 6H_2O$$
$$Cs_2Mg(SO_4)_2 6H_2O$$

kam G. WULFF[7] zu dem Resultat, »daß die Brechungsquotier Mischkristalle den Volumen der sich mischenden Krista portional sind.«

Für die Plagioklase kommt G. WULFF zu dem Resultat, das isomorphe Reihe bilden, weil sie jenen Gesetzen nicht folgen, obwohl qualitativ sehr nahe kommen.

G. BODLÄNDER[8] untersuchte die Beziehungen des Drehvermögens polarisierender Mischkristalle zu ihrer Zusammensetzung, und er Proportionalität der chemischen Zusammensetzung und des Drehverm läßt sich der Zusammenhang graphisch durch eine Gerade darstellen; we das spezifische Drehungsvermögen des Mischkristalles und der Kompone so ergibt sich bei Beimengung von m Molekularperzenten des einen S

$$C = \frac{mc + (100 - m)c'}{100}.$$

1 Bull. soc. min. **17**, 1894, 123. — 2 Bull. soc. min. 1896, Bd. **19**, 169. — Mitt. III, 1880, 167. — 4 G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. **18**, 1900. — 5 G. T mineral. Mitt. 1871, I. — 6 C. DOELTER, N. J. f. Min. 1885. — 7 Z. f. Krist. **3** — 8 Inaugural-Dissertation, Breslau 1884.

Schmelzpunkte isomorpher Mischkristalle.

Im allgemeinen verhalten sich die isomorphen Mischungen nicht so wie eisten Körper, bei denen durch Zusatz einer Substanz der Schmelzpunkt igt wird; sondern es liegt der Schmelzpunkt eines Mischkristalls zwischen der Komponenten; wie wir im Kap. XII sehen werden, gibt es auch nicht-rphe Silikate, welche sich ähnlich verhalten. Die Erstarrung eines Ge-es kann entweder homogen sein, wenn sich ein einheitlicher fester Körper heidet, oder inhomogen, wenn mehrere Komponenten sich absondern. . Küster[1] fand 1890 für die isomorphen Mischungen eine Abweichung von Raoultschen Gesetze, er glaubte damals für dieselben homogene Erstarrung chmelzfluß annehmen zu müssen, und kam auch zu dem Resultat, das der elzpunkt aus den Schmelzpunkten der Komponenten mit der Mischungsregel henbar ist.

Später hat F. W. Küster[2] neue Untersuchungen über diesen Gegenstand an-ellt und formuliert ihre Resultate folgendermaßen.

1. Die Schmelzpunkte isomorpher Mischungen bilden eine physikalische nschaft rein additiver Natur wie die spezifischen Gewichte. 2. Schmelzflüsse orpher Gemische erstarren im allgemeinen nicht ganz homogen, in den n Ausscheidungen herrscht die Substanz mit höherem Schmelzpunkt etwas bei sehr naheliegenden Schmelzpunkten aber diejenige mit größerem Kristalli-nsvermögen.

In einer Arbeit über feste Lösungen folgert G. Bodländer,[3] daß die nelzpunktserniedrigung sich nicht aus den Lösungsgesetzen ergibt, daß also e für isomorphe Mischungen keine Geltung haben; wenn sie anwendbar n, müßte man das Molekulargewicht des festen Lösungsmittels, aus der chkeitsänderung des Lösungsmittels bestimmen können. G. Bodländer glaubt, schon in der Lösung die isomorphen Stoffe zum Teil zu komplexen Misch-lekülen zusammengetreten sind.

H. W. Bakhuis-Roozeboom[4] beschäftigt sich mit dem Gleichgewicht zwischen chkristallen und ihrem Schmelzfluß, er unterscheidet dabei drei Fälle:

A. Die Mischkristalle bilden eine ununterbrochene Reihe von 0—100 %.

B. Die beiden Stoffe sind nicht in allen Verhältnissen mischbar, die Mischungs-ie bildet eine Lücke.

C. Die beiden Stoffe erstarren zu verschiedenen Kristallarten.

Als Ausgangspunkt gilt das J. W. Gibbssche Gleichgewichtsprinzip: Ein System ı Stoffen stellt sich derart ins Gleichgewicht bei gegebenem Druck, daß die 'unktion ein Minimum ist. Bezüglich der graphischen Darstellung ist nament-ı die Arbeit von A. C. van Rijn van Alkemade zu berücksichtigen.[5]

Ein System von Körpern, welches sich unter einem gegebenen Druck be-let, strebt einem Gleichgewichtszustande zu, in welchem die J. W. Gibbssche 'unktion $\zeta = \varepsilon - T\eta + pv$ ein Minimum ist (ε Energie, η Entropie, T Tem-atur und v Volumen). Wenn das System aus koexistierenden Phasen besteht, muß die Summe der für jede einzelne Phase bestimmten ζ-Werte ein Minimum ı, und bezieht sich dieses Minimum auf eine Vergleichung mit anderen Zu-ıden dieses Systems, welche nur unendlich kleine Abweichungen von dem rachteten Zustande zeigen. Wenn man von den verschiedenen Zuständen des tems, denen ein Minimum von ζ zukommt, den nimmt, für welchen ζ den insten Wert hat, so ist dieser für die gegebene Temperatur und den ge-ıenen Zustand die stabilste Form des ganzen Systems.[6]

---

[1] Z. f. phys. Chemie V, 1890, p. 605. — [2] Z. f. physik. Chemie VIII, 1891, 576. — J f. Min. 1899, II, p. 191. — [4] Z. f. physik. Chemie. XXX, 1900, 385. — [5] Z. f. phys. XI, 289. — [6] A. C. van Rijn van Alkemade. Z. f. phys. Ch. XI, 289; vergl. auch das rat J. Beckenkamps in Z. f. Krist. 1904, **39**, 428.

Bei seinen Diagrammen hat H. W. ROOZEBOOM die Konzentration anged durch die Anzahl der Moleküle der Bestandteile A, B, welche in je 100 Molek der Mischung $A + B$ enthalten sind, sie werden angesetzt als Abszissen, ζ-Werte als Ordinaten. Wenn man einen Mischkristall als eine homogene Phase betrachtet, wird er bei gegebenem Druck und Temperatur durch Punkt dargestellt, der seine Zusammensetzung und seinen ζ-Wert angibt. In beiliegenden Figuren habe ich aber nur die Abhängigkeit des Schmelzpunkte von der Zusammensetzung eingetragen, weil dies für uns wichtig ist.[1] (Die obe Linien sind die der Erstarrungspunkte.)

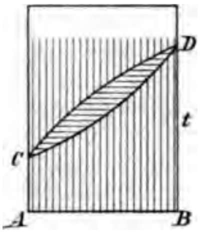


Fig. 11.

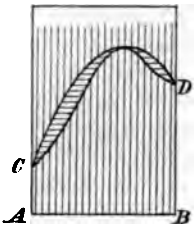


Fig. 12.

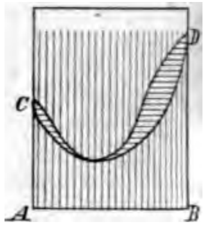


Fig. 13.

Fall A. Hier sind drei Typen zu unterscheiden.

Typus 1. Die Erstarrungspunkte der Mischungen liegen zwisch den Erstarrungspunkten der beiden Komponenten. Die Erstarrungsku braucht keine gerade Linie zu sein, sie zeigt aber weder ein Minimum noch Maximum. Die Schmelze hat im Vergleich zu den Mischkristall einen größeren Gehalt an demjenigen Bestandteile, durch dess Zusatz die Erstarrungstemperatur erniedrigt wird. Die Erstarrung also im allgemeinen inhomogen. (Fig. 11.)

Typus 2. Die Erstarrungskurve hat ein Maximum. (Fig. 12.)

Typus 3. Die Erstarrungskurve hat ein Minimum, nur die Schmelz die im Minimum erstarren, sind homogen. (Fig. 13.)

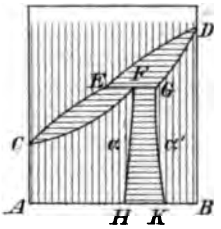


Fig. 14.

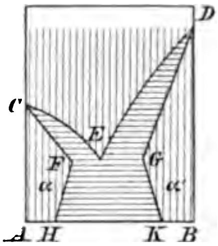


Fig. 15.

Fall B. Die Schmelzen erstarren zu einer unterbrochenen Reihe Mis kristalle derselben Art.

Das sind also Mischungsreihen mit einer Lücke; es ergeben sich die z Typen IV und V.

Typus 4. Die Mischungsreihe im festen Zustande hat eine Lücke, Erstarrungskurve einen Umwandlungspunkt. Als Beispiel dient das Syst $NaNO_3 — AgNO_3$. Die Erstarrungskurve weist einen Knick auf bei einer l

[1] Vergl. die sehr klare Darstellung in dem demnächst erscheinenden Teile des Handbu der angewandten physikalischen Chemie: A. FINDLAY: Die Phasenregel und ihre Anwendun

ıgstemperatur, welche zwischen den Erstarrungspunkten der Komponenten Es ist eine Reihe von Schmelzen möglich, die nicht denselben Erstarrungs- ıaben. (Fig. 14.)

'ypus 5. Die Mischungsreihe im festen Zustande hat eine Lücke, die ngskurve einen eutektischen Punkt. Beispiel die isodimorphen Salze $TlNO_3$.

)ie Erstarrungskurve muß aus zwei Teilen bestehen. Alle flüssigen Mischungen, Zusammensetzung außerhalb derjenigen der Punkte *F* und *G* liegt, werden ı gewisses Temperaturintervall graduell erstarren, schließlich zu homogenen istallen; die in *E* resultierende Schmelze erstarrt dann bei weiterer aturerniedrigung zu einem Komplex von Mischkristallen der Zusammen- *F* und *G*. *E* ist ein eutektischer Punkt; unterhalb der eutektischen atur ist jede Schmelze erstarrt, und zwar die äußersten Mischungen zu nen Mischkristallen, die mittleren zu einem Komplex von zwei Grenz- istallen. (Fig. 15.)

'all C. Die Schmelzen erstarren zu zwei Kristallarten.

)ieser Fall tritt bei isodimorphen Substanzen ein, hier bilden sich Kristalle pus 4 und 5.

ei allen Typen gilt die Regel: Die Schmelze hat im Vergleich mit ischkristallen einen größeren Gehalt an denjenigen Bestand- durch deren Zusatz die Erstarrungstemperatur erniedrigt wird.

nwendung der Roozeboomschen Darstellung auf Mineralien.

n isomorphen Mineralgruppen sind genaue Schmelzpunktsversuche bisher sehr beschränktem Maße ausgeführt worden,[1] die von mir unternommenen punktsbestimmungen von en sind eine zu schwierige on, die keine derartige Ge- it zuläßt, um die Kon- ıg zu ermöglichen, ob die punkte solcher isomorpher istalle nach der Mischungs- s den Komponenten be- ır sind, doch zeigt sich der Olivingruppe mit Ab- les FeO-Gehaltes eine Er- les Schmelzpunktes. Leider ı eine vollständige Kurve ›nstatieren, da Fe-reiche gen fehlen. In die Zeich- ırden aufgetragen außer Fe_2SiO_4 und theoretisch livin, dessen Schmelzpunkt)° angenommen wurde, die von Sasbach (FeO-Gehalt on Ceylon mit 11.33°/₀ FeO fenstein mit 8.48 °/₀ FeO. zeigt allerdings der erstere heren Schmelzpunkt, wobei Unreinheit des Materials :ksichtigen ist.

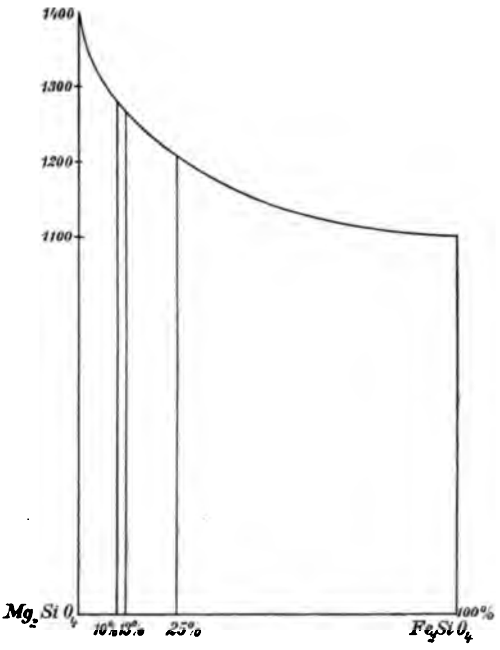


Fig. 16.
Schmelzpunkte der Olivine.

[1] C. Doelter, Chemische Zusammensetzung und Schmelzpunkte der Mineralien. G. Ks Min.-petr. Mitteil. 1903, Bd. XXII.

Eine zweite Reihe wären die Olivine, welche nicht MgO sondern C FeO enthalten, eine Kurve läßt sich für sie schwer konstruieren, da fehlen, jedenfalls erniedrigt FeO den Schmelzpunkt. (Fig. 16.)

Eine dritte Reihe wären die Olivine, welche nur Ca und Mg wie der Monticellit $CaMgSiO_4$, der von vielen als Doppelsalz betrac was mir aber nicht wahrscheinlich erscheint, da J. A. Ippen von Scanu (einen Olivin analysierte, welcher der Zusammensetzung

$$7\ Mg_2SiO_4$$
$$3\ Ca_2SiO_4$$

entspricht, daher intermediär ist zwischen dem Monticellit und d Komponente.

Bei den Plagioklasen[1] läßt sich wegen der Schwierigkeit der Be der Schmelzpunkte praktisch nicht gut unterscheiden, ob es sich bei morphen Mischungen um wirkliche Schmelzpunkte mit homogenem S oder um unhomogen die Theorie verlangt, Die Annahme J. L. V handle sich um Te intervalle, ist theoretis aber ein Intervall läßt s schwer beobachten, ur bei Labrador zeigt 1210° eine Konstanz peratur, daher dürfte tervall bei Labradorit s sein, wie das auch in Fällen zutrifft, z. B. schmolzenen Mischur $HgBr_2$ und HgJ_2, die ders[2] untersuchte. D in der ersten Vertik gelten für den Beg Schmelzens, die der für den Moment, bei feste Phase nicht m handen ist (vergl. p. 100). Möglicherweise hängt dies auch mit den Intervallen zusamm größten Teil ist jedoch die Viskosität Ursache, daß die zwei Punkte zusammenfallen. (Fig. 17.)

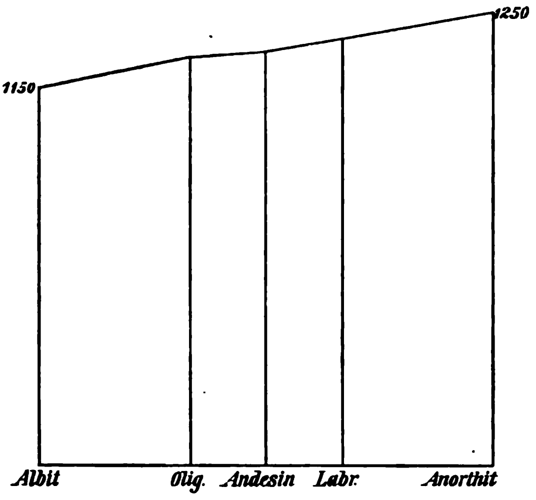


Fig. 17.
Schmelzpunkte der Plagioklase.

Schmelzpunkte der Plagioklase.

	T_1 T_2	Mittel.
Albit	1140—1165°	1155°
Oligoklasalbit . . .	1150—1180°	1170°
Oligoklas	1170—1195°	1190°
Andesin	1180—1205°	1200°
Labradorit	1190—1215°	1210°
Anorthit	1220—1285°	1230—1280°

[1] Die neuesten Messungen gaben für Anorthit höhere Resultate als die früh aber reiner Anorthit sehr schwer zu beschaffen, so das gerade für dieses Mineral Schmelzpunkt nicht angegeben werden kann. Die Angaben verschiedener Forscher w ab, ich erhielt Zahlen zwischen 1210—1260°, der japanische Anorthit schmilzt bei z J. Joly erhielt 1220°, A. Brun 1450°, siehe Kap. IX, p. 99. — [2] Z. f. ph XXXII, 534.

Was nun das Verhältnis der ausgeschiedenen Kristalle zu der Schmelze langt, so läßt sich wegen zu geringer Differenzen der früher erwähnte Satz . ROOZEBOOMS nicht verfolgen. Eine völlige Gleichheit bei allen Mischungsältnissen der zwei Komponenten, zwischen der Zusammensetzung der gegenen Lösung der zwei Komponenten einerseits und der aus dieser Lösung ausseheidenden Mischkristalle andererseits, ist nach BAKHUIS ROOZEBOOM nur möglich, wenn die zwei Komponenten denselben Schmelzpunkt haben; da dies nicht der Fall ist, so tritt Identität der Lösung der Komponenten und sich ausscheidenden Mischkristalle nicht ein. Der Unterschied zwischen der e der Erstarrung und der Schmelzkurve der resultierenden Mischkristalle oft gering, oft aber sehr bedeutend sein. Letzteres würde nach J. L. VOGT Plagioklasen, Augiten der Fall sein. In der Nähe der beiden Endglieder ieser Unterschied sehr gering.

J. H. L. VOGT[1] glaubt nun, daß die verschiedenen Mineralien der Eruptivgesteine gleichmäßig auf die fünf Erstarrungstypen von BAKHUIS ROOZEBOOM ver- ı, was aber durchaus unwahrscheinlich ist, denn es geht aus den Behtungen der Schmelzpunkte im Gegenteil hervor, daß der Typus I der gste und daß die anderen vielleicht ganz selten sind.

Was die Zonenstruktur bei den Plagioklasen anbelangt, so erklärt sie VOGT dadurch, das der in jedem Stadium sich ausscheidende Mischll eine andere Zusammensetzung als der noch aufgelöste zeigen muß. Bei der ristallisation wird das Verhältnis der Komponenten in der Lösung verschoben, ortschreitender Kristallisation müssen sich Mischkristalle von einer kontinuierlich nderten Zusammensetzung ausscheiden. Die zuerst ausgeschiedenen Mischalle halten sich nicht kontinuierlich im Gleichgewicht mit der Lösung. Wir n hier einen ähnlichen Fall wie bei den Mischkristallen von HgJ_2 und Br_2 (vergl. unten p. 67). Bei natronreichen Plagioklasen mag der Unterschied chmal ein größerer sein, wie die Erfahrung bei der Zonenstruktur dies lehrt, nderen Fällen ist er geringer.

Dabei werden die gesteinbildenden Silikate, welche isomorphe Mischungen l, sich derartig ausscheiden, daß die schwer schmelzbarsten Mischungen sich rst ausscheiden, also eisenfreier Olivin früher als eisenreicher, Labrador vor goklas; es ergeben übrigens auch direkte Versuche, daß Anorthit sich zuerst scheidet und später die leichter schmelzbaren sauren, daher hatte F. BECKE cht, als er[2] die Ansicht aussprach, daß in den Erstarrungsgesteinen von den standteilen eines isomorphen Schichtkristalls von Plagioklas in den zuerst abesetzten Schichten sich die schwerer schmelzbare Komponente anreicherte. Bei livin dürfte der leicht schmelzbare Fayalit sich in der Hülle befinden, im llgemeinen zeigen Mischkristalle in Eruptivgesteinen bei Zonenstruktur, in der Hülle die leichter schmelzbare Komponente, dagegen im Kern die schwerer chmelzbare.

Daher wird durch diese Betrachtungen die früher erwähnte Ansicht F. BECKES ekräftigt und sie dürfte für Augit, Olivine, Plagioklase gelten. Alle diese gehören, wie ich glaube, dem Typus I von H. W. ROOZEBOOM an, und auch Melilith heint nach den vorliegenden Beobachtungen dazu zu gehören; dies stimmt mit m Satze von H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM, daß die Möglichkeit einer Kurve mit aximum oder Minimum mit der Annäherung der Schmelzpunkte der beiden omponenten wächst. Für die bisher untersuchten Gruppen wäre keine andere urve in Betracht zu ziehen, auch nicht für die Plagioklasgruppe, wie J. L. VOGT

---

[1] Die Silikatschmelzlösungen. Kristiania 1903. — [2] G. TSCHERM. Min.-petr. Mittlg. 17, 97, p. 97. R. BRAUNS ebend. p. 485 nahm an, daß die Zonenstruktur durch Änderungen in Zusammensetzung des Magmas, des Mengenverhältnisses der gelösten Stoffe und auch der nperatur und des Druckes während des Wachstums verursacht sei.

annimmt, da die Unterschiede jetzt größer ausfallen als früher, etwa 80°— nach den früheren Messungen 50—60°.

Vergleicht man die Kalk-Mangan-Augite aus $CaSiO_3$ und Mn so dürften sie eher Typus I entsprechen.

Bei den Tonerde-Augiten liegen Mischungen mehrerer Silikate vo daß sich der Typus nicht bestimmen läßt, am meisten setzt Fe_2O_3 den Sch punkt herab.

In der Diopsid-Hedenbergitreihe, welche aus Mischungen be dürfte der Gehalt an $FeSiO_3$ den Schmelzpunkt allmählich herabdrücken liegt hier wahrscheinlich Typus I vor.

	T_1	T_2
Wollastonit $CaSiO_3$	1235°	1255°
Diopsid $CaMgSi_2O_6$	1245°	1265°
Diopsid Nordmarken $CaMgSi_2O_6$ $CaFeSi_2O_6$	1135°	1180°
Hedenbergit Tunaberg	1100°	1130°

Aus Untersuchungen von H. O. HOFMAN[1] ist zu schließen, daß be dimorphen Mischungen von Hedenbergit und Hypersthen vielleicht Typus V kommt. Nach N. KULTASCHEFF[2] würde bei Mischungen von Na_2SiO_3, Ca der Typus V vorkommen.

Glimmergruppe. Lithium- und Eisensilikat setzen den Schmelz herab, und zwar ersteres stärker. In der Biotitreihe scheint das Eisenoxydul si zu wirken als Eisenoxyd.

Die Mischungen von Lithium- und Eisensilikat in der Zinnwalditgr dürften dem Typus I folgen. Bei Biotit läge eher die Möglichkeit für Typus III vor.

In der Amphibolgruppe hat das Natronsilikat den tiefsten Schmelzp und zwar $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ einen tieferen als $Na_2Al_2Si_4O_{12}$. Der Barkevikit bedeutend höher als nach der Mischung mit $CaMgSi_2O_6$ oder $CaSiO_3$ z warten wäre, es könnte also Typus II vorliegen. Dagegen scheinen die Na Augite, welche Mischungen von $CaMgSi_2O_6$ und $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ resp. Na_2Al_2Si sind, eher dem Typus I zu folgen.

Manche Gruppen, wie die Granatgruppe, gehören vielleicht zu dem F von H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM, nämlich dem der unterbrochenen Mischungsr doch läßt sich ohne weitere Untersuchungen noch kein Schluß ziehen.

Spinellgruppe. Ich vermute, daß diese dem Typus I von H. W. ROOZEB angehören, wenigstens für die Mischungen $MgAl_2O_4$ und $FeAl_2O_4$. Demn gehören die meisten Silikate dem Typus I an. Indessen ist es imm möglich, daß der Typus II oder III von H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM auch bei morphen Mineralgruppen auftritt. Dieser dritte Fall ist von W. REINDERS Mischkristallen von Quecksilberjodid und Quecksilberbromid studiert wo aber die Differenzen bei diesen Substanzen betrugen für Anfangs- und E starrungspunkt nur 3°—5° (im Teile BC) der Kurve.

Beim Erstarren von solchen Mischkristallen sind nach W. REINDERS[3] Fälle zu unterscheiden. Entweder geschieht die Abkühlung sehr langsam, sind die zuerst gebildeten Kristalle nicht im Gleichgewichte mit der geänd Schmelze, auch sie werden ihre Zusammensetzung ändern.

[1] Trans. americ. Inst. Min. Eng. 1899. — [2] Z. f. anorg. Chem. **35**, 187. — [3] Z. f. Chemie XXXII, 1900, 499.

Die Erstarrung fängt bei *p* an, es scheiden sich Kristalle *q* ab, wodurch Zusammensetzung der Schmelze geändert ist. Bei der Temperatur von *r s* geht die letzte Menge Schmelze in festen Zustand über und alles ist zu ›genen Mischkristallen von der Zusammensetzung *c* erstarrt (siehe Fig. 18).

Wenn aber die Abkühlung schnell vor sich geht, besteht die Möglichkeit, daß uerst gebildeten Kristalle nicht oder wenig ande sind, sich mit der neuen Schmelze Gleichgewicht zu setzen. Die Flüssigkeit bei jeder anderen Temperatur andere alle ab. Bei den tiefsten Punkten, Temtur *C*, haben Flüssigkeit und Kristalle he Zusammensetzung und wird die letzte ge zu Kristallen *C* erstarren. Die erstarrte ge besteht dann aus Mischkristallen ver-:dener Zusammensetzung, die zwischen *q* *C* liegen. Die Schwierigkeit bei Minen liegt darin, daß die Differenzen in der ımmensetzung wahrscheinlich geringe , *p q* oft klein ist; jedenfalls ist die Abungsgeschwindigkeit von Einfluß.

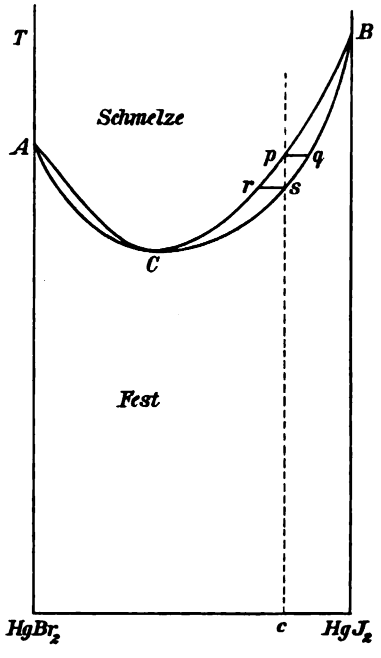


Fig. 18.

Wichtig für die isodimorphen Mischungen ıuch die Untersuchung der Umwandlungs-cte bei Mischkristallen durch H. W. BAK-;-ROOZEBOOM.[1] Hier haben wir sehr veredene Umwandlungstypen, je nachdem Körper, die als *α*- oder *β*-Modifikationen tommen, für sich eine oder für beide eine tinuierliche oder eine diskontinuierliche he bilden und je nachdem bei der Er- rung nur die eine oder beide Arten entstehen.

Löslichkeit isomorpher Mischkristalle.

Noch vor einigen Jahren wurde bei dem Studium isomorpher Mischkristalle · die ursprüngliche Zusammensetzung der Lösung in Betracht gezogen, nicht :r die Änderung der Lösung bei der Bildung von Mischkristallen, die sich :heinander absetzen. Der Zusammenhang zwischen Zusammensetzung von Mischstallen und Lösung wurde vor den Arbeiten von H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM[1] nig beachtet. A. FOCK[2] stellte den Satz auf, daß die Zusammensetzung der schkristalle namentlich durch die Schnelligkeit ihrer Abscheidung bedingt wird, glaubt, daß bei unendlich langsamer Kristallisation isomorphe Substanzen ine Mischkristalle bilden, was bei langsam sich abscheidenden Mineralien wohl :h zutrifft. Einen Einfluß dürfte auch die Kristallisationsgeschwindigkeit sicher sitzen.

Im allgemeinen stellt H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM[3] den Satz auf: Wenn der notische Druck einer gesättigten Lösung von Mischkristallen mit zunehmendem halt der Mischkristalle an einem Bestandteile zunimmt oder abnimmt, ist das rhältnis dieses Bestandteiles zu dem anderen in der Lösung größer oder kleiner in den Mischkristallen.

Bei Mischkristallen sind zwei Fälle möglich, die kontinuierliche lücken-:e Mischungsreihe und die Mischungsreihe mit einer Lücke. Bezüglich

[1] Z. f. phys. Ch. Bd. XXX, p. 413, 1899. — [2] Einl. in die chem. Krist. 1888, p. 72. · f. phys. Chem. VIII, 520.

des Verhältnisses $\frac{x}{c}$ der Konzentration dieses Stoffes im Mischkristalle Lösung fand dieser Forscher, daß es nicht konstant ist.

H. W. Bakhuis-Roozeboom macht auf die Tatsache aufmerksam, (Gleichgewichtszustande bei konstanter Temperatur und konstantem Druck Mischungsverhältnis der Mischkristalle bestimmten Werten für die Konzentr der beiden Komponenten in der Lösung entspricht; seine Untersuchung sich auf Mischkristalle von Kaliumchlorat und Thalliumchlorat, diese misch nur innerhalb enger Grenzen.

In der beigedruckten, der Abhandlung H. W. Roozebooms entlehnte (Fig. 19.), sind die für lückenlose Mischungsreihe eintretenden drei Fäl gezeichnet. $\overset{0}{\underset{1}{p}}$ ist hier der osmotische Druck der gesättigten Lösung für Bestandteil, während $\overset{0}{\underset{2}{p}}$ der osmotische Druck der gesättigten Lösung des Bestandteils ist, wobei angenommen wird, daß $\overset{0}{\underset{1}{p}} > \overset{0}{\underset{2}{p}}$.

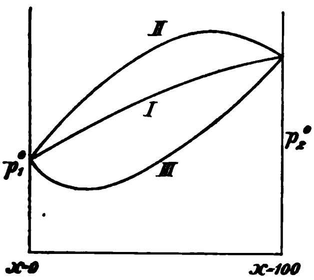


Fig. 19.

Im ganzen gibt es nach H. W. Roo fünf verschiedene Fälle. Wenn Mischkrist jedem Mengenverhältnis möglich sind, kan Kurve ansteigen (hierbei ist die Ordinate Druck, die Abszisse x das Mischungsverhält Kristalle bei gegebener Temperatur und geg Druck), dann ist $\frac{dP}{dx} > 0$. II Die Kurve osmotischen Druckes hat ein Maximum; die l welche einem Maximum entspricht, enth beiden gelösten Bestandteile im nämliche hältnisse wie die feste Mischung.

III. Die Kurve hat ein Minimum. Annähernd läßt sich das Resul drei besprochenen Fälle ausdrücken: Bei der fortschreitenden Ausscheidu Mischkristalle bewegt sich ihre Zusammensetzung von dem schwerlöslic dem leichtlöslichen Bestandteil, bei I ist der zweite Bestandteil der leichtl bei II eine bestimmte Mischung, bei III der eine oder der andere Best da beide leichter löslich sind als eine bestimmte Mischung. Zwei weiter zeigen sich, wenn die Mischungsreihe eine Lücke zeigt.

Ein vierter Fall tritt bei isomorphen und isodimorphen Salzen ei Kurve des osmotischen Druckes besteht alsdann aus drei Teilen, einem s den, einem horizontalen und einem fallenden. Ein fünfter Fall tritt wie isodimorphen Salzen auf. Der osmotische Druck der Lösung, der mit Arten der Grenzkristalle im Gleichgewicht sein kann, liegt zwischen den der Lösungen beider Komponenten, die beiden Seitenäste der Kurve sind st

Einer bestimmten Zusammensetzung der gesättigten Lösung entspric eine bestimmte Zusammensetzung der Mischkristalle.

Löslichkeitsbestimmungen von Mischkristallen sind daher von Wichtigkeit, um festzustellen, ob zwei Substanzen eine ununterbrochene Mis reihe bilden oder ob in ihrer Mischungsreihe eine Lücke vorhanden ist; sind solche Versuche bei isomorphen Mineralien nur selten anwendbar. I gesättigte Lösung, die außer dem Lösungsmittel zwei Komponenten enth nur einer Art von Bodenkörpern im Gleichgewicht, so ist dieses kein vollst und es wird erst dann vollständig sein, wenn zwei Bodenkörper (also beide kristalle) vorhanden sind. Bei einem vollständigen heterogenen gewicht sind alle Phasen, wenn der Druck konstant ist, nur bei einer Ten koexistent und unter allen anderen Bedingungen geht die Reaktion vol

bis zum Verbrauch einer der Phasen vor sich.[1] Die Zusammensetzung der Mischkristalle ist eine Funktion der Zusammensetzung der Lösung, außerdem noch von Druck und Temperatur. Trägt man in ein rechtwinkliges Koordinatensystem die Zusammensetzung der Mischkristalle als Abszissen, die der Lösung als Ordinaten an, so wird man, wenn stetige Mischbarkeit vorliegt, auch eine stetig verlaufende Kurve, dagegen bei Vorhandensein einer Lücke in der Mischungsreihe zwei durch eine der Abszissenachse parallel laufende Linie verbundene Kurvenäste erhalten. (Fall IV und V.)

Ich will hier namentlich die Arbeiten von W. Muthmann und O. Kuntze,[2] A. Fock und W. Stortenbecker etwas eingehender besprechen; frühere Arbeiten stammen von J. W. Retgers.

J. Krickmeyer[3] untersucht nach J. W. Retgers' Methode die K-, Na-, Li-, NH_4-Salze in Bezug auf ihre Mischbarkeit und ihr spezifisches Gewicht, aus diesen folgt, daß Kalium- und Ammoniumalaun sich in allen Verhältnissen mischen; ihr spezifisches

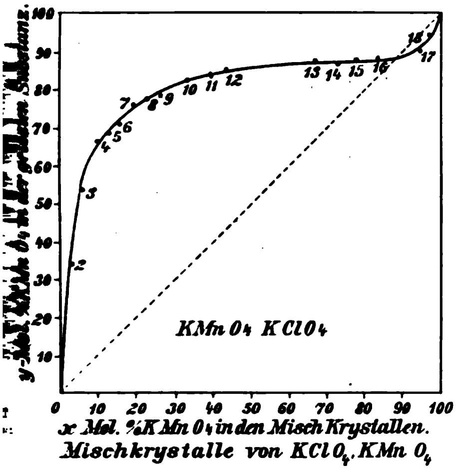


Fig. 20.

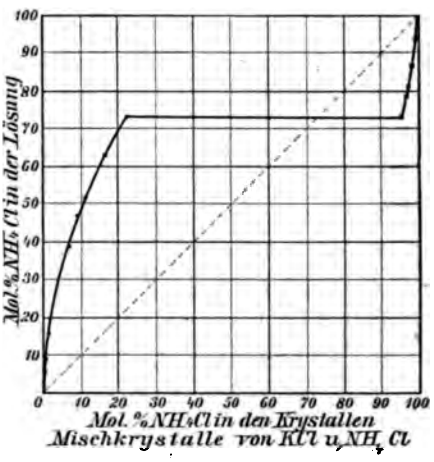


Fig. 21.

Gewicht kann aus der Mischungsregel berechnet werden. Unvollkommen mischen sich KCl, NH_4Cl, die Mischbarkeit steigt mit der Temperatur. Die Natriumsalze mischen sich nicht mit den K- und NH_4-Salzen, ebensowenig wie Li-Salze mit Na- und K-Salzen.

W. Muthmann und O. Kuntze haben die drei Salzpaare: Monokaliumphosphat resp. -arseniat, dann Kaliumpermanganat resp. -perchlorat und Kalium- resp. Rubidiumpermanganat mit Bezug auf die Löslichkeit ihrer Mischkristalle untersucht in ähnlicher Weise wie H. W. Bakhuis-Roozeboom. Bei dem ersten Paare ergab sich ein regelmäßiger Verlauf der Kurve, bei der Kristallabscheidung bewegt sich die Zusammensetzung der Lösung nach demjenigen Punkte, der dem Maximum des osmotischen Druckes entspricht. Dagegen ist die Kurve für das zweite Paar sehr unregelmäßig. (Fig. 20.)[4]

Im Anfange steigt dieselbe rasch an. Großen Differenzen in der Zusammensetzung der Lösung entsprechen kleine Unterschiede in der Zusammensetzung der Kristalle, welche letztere sehr viel Perchlorat enthalten. Später biegt die Kurve um und verläuft nahezu horizontal. In diesem Teile der Kurve entsprechen

[1] W. Nernst; Theor. Chem. (4. Aufl.) 461. — [2] W. Muthmann und O. Kuntze, Z. f. Krist. 1894, Bd. **23**, p. 368. — [3] Z. f. phys. Ch. XX, 1896, p. 53. — [4] Auf der x-Achse wurden die Molekülprozente $KMnO_4$ in den Kristallen, auf der y-Achse die Molekülzahlen der Lösung aufgetragen.

kleineren Differenzen der y-Werte, große Unterschiede der x-Werte. We Gehalt der Lösung an Permanganat etwa 88 % erreicht hat, so kommen einen Punkt, an welchem die Löslichkeitskurve die durch das Quadrat ge Diagonale schneidet; an diesem Punkte ist das Maximum des osmo Druckes erreicht, und die Zusammensetzung der gelösten Substanz ist glei der Mischkristalle.

Bei Rubidium- und Kaliumpermanganat sind Mischkristalle nur i beschränkten Verhältnissen möglich. Das erstere vermag nicht mehr als hö 8 % Kaliumsalz, Kaliumpermanganat nicht mehr als 1 % Rubidiumsalz nehmen. Eine Lösung, die 18 resp. 82 % Rubidium- resp. Kaliumsalz zeigt das Maximum des osmotischen Druckes.

Trotz ihrer verschiedenen Löslichkeit können die beiden Salze i Verhältnissen zu Mischkristallen zusammentreten.

W. Muthmann und O. Kuntze erklären dies mit der Ähnlichk der Form der Kristallbausteine, welche die Isomorphie bedingt.

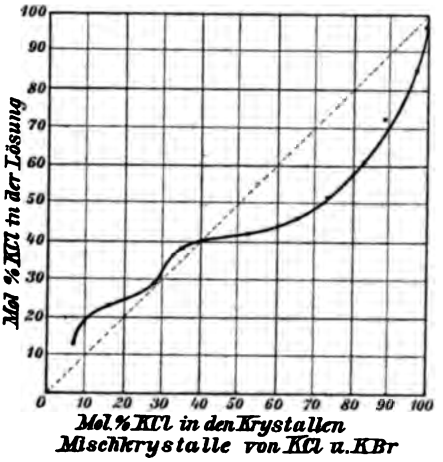


Fig. 22.

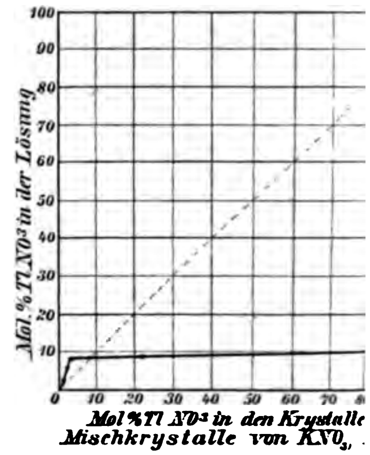


Fig. 23.

Nach G. Bodländer ergibt sich, daß die Löslichkeit der Bestandtei Mischungen eine andere ist, als die derselben Stoffe im reinen Zustande. Mischungen sind daher nicht als mechanische Gemenge der freien Besta anzusehen.

A. Fock[1] hat die Löslichkeit zahlreicher Paare von Salzen bestimm Die Herstellung der Mischkristalle wurde in der Weise bewirkt, da nächst eine bei 25° gesättigte Lösung der einen Komponente hergestellt w löst man sodann hieraus unter Erwärmen noch etwas von der zweiten Komp auf, so scheidet sich nach dem Abkühlen auf 25° eine genügende Meng Mischkristalle ab. Mischungen von Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid kr sieren nur innerhalb bestimmter Grenzen zusammen; die Grenzen der Zusa setzung sind

$$82\,\%\ KCl \text{ bis } 97\,\%\ NH_4Cl \text{ und } 3\ KCl \text{ (vergl. Fig. 21).}$$

Kristalle, welche eine Zusammensetzung zeigen, welche dazwischen sind mit der Lösung nicht im Gleichgewicht und bilden sich nicht au gemeinsamen Lösung, es entspricht dies dem Falle V.

[1] l. c., Z. f. Krist. **28**, 337, 1897.

Bei den Bromiden von K und NH_4 sind die Grenzwerte der Mischkristalle

$40\,^0/_0$ NH_4Br bis $1^1/_2$ KBr.

Das Ammoniumsalz vermag also nur geringe Mengen des Kaliumsalzes unehmen, der Zusammenhang zwischen Lösung und Mischkristallen entspricht ı vierten Falle H. W. Roozebooms.

Bei K Cl, K Br dagegen ist die Kurve eine unregelmäßige, sie entspricht ı zweiten Falle (vergl. Fig. 22).

Bei Kalium- resp. Thalliumnitrat kristallisieren beide Salze nur innerhalb er Grenzen zusammen. (Fall V.) Kaliumnitrat vermag nur bis zu etwa $30\,^0/_0$ dem Thalliumsalz zu lösen (Fig. 23). Weitere Untersuchungen beziehen sich Bleinitrat, Strontiumnitrat, dann Kalium- und Ammoniumsulfat etc. Über ersuchungen von M. Herz und F. W. Küster siehe Kapitel III.

R. Hollmann[1] untersuchte die wasserhaltigen Mischkristalle der Sulfatgruppe fand für die Spaltungskurve wasserhaltiger Mischkristalle nach ihrer Konzenon, für vollkommene Mischbarkeit drei Typen.

1. Die Spaltungspunkte liegen zwischen denen der Komponenten;
2. die Spaltungskurve weist ein Maximum oder
3. sie weist ein Minimum auf.

Für die Zusammenzung von Mischtallen mit verschieem Wassergehalt, die einer gemeinsamen sung entstehen, gilt Regel: Die Mischstalle des höheren rdrats sind im Verich zu denen des deren Hydrats stets cher an der Kommente, durch deren satz die Spaltungsmperatur erhöht wird.

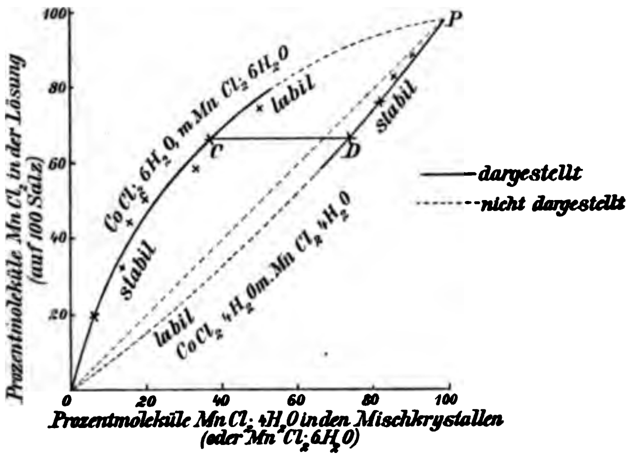


Fig. 24.

Sind zwei Salz'drate isodimorph (isolymorph), wobei die lymorphen Modifikanen sich durch ihren 'assergehalt unterscheiden, so treten zwischen den isothermen stabilen Mischungsihen verschiedener Hydratstufen Lücken auf, deren Größe und Lage von der ristallisationstemperatur abhängen. Bei geeigneter Wahl dieser letzteren können i gewöhnlicher Temperatur isopolymorphe Salzpaare lückenlose Mischungsreihen es einen oder des anderen Hydrats geben. Die Kombinationen (Mn, Zn) $SO_4 \cdot 7\,H_2O$ ıd (Mn, Cu) $SO_4 \cdot 7\,H_2O$ sind Beispiele für die zwei ersten Spaltungstypen.

W. Stortenbecker[2] untersuchte die Mischkristalle von Kobalt- und Manganılorid auf ihre Löslichkeit. Bei diesen haben wir 3 Stoffe, $Mn\,Cl_2$, $Co\,Cl_2$ und $_2O$ in 4 Phasen: die Mischkristalle von $Mn\,Cl_2 + 6\,H_2O$ und $Co\,Cl_2 + 4\,H_2O$ s Bodenkörper, Lösung und Dampf; es kann also vollständiges Gleichgewicht ıter bestimmten Umständen vorliegen, und zwar wurde ein Punkt bei 15^0 und wöhnlichem Druck realisiert. Beide Arten bilden Mischkristalle mit lückenloser ischungsreihe. Es entspricht dies dem ersten Fall. (Fig. 24.)

---

[1] Z. f. phys. Ch. XL, 560, 1902 (siehe Nachtrag). G. Bruni und W. Meyerhoffer, d. R. Acad. d. Lincei, 16. febr. 1902, Roma. — [2] Z. f. phys. Chem. XXI, 1895, 250.

Derselbe Forscher[1] untersucht weiter die Mischkristalle von Mg S
$ZnSO_4$ mit $7 H_2O$ und $6 H_2O$, ihre Mischungsreihe zeigt keine Lücke
Löslichkeitsisothermen schneiden sich nicht. Bei $FeSO_4$ und $CuSO_4$
bekanntlich Mischkristalle mit 7 und $5 H_2O$, auch diese zeigen lüc
Mischungsreihe, die Löslichkeitsisothermen schneiden sich. Bei $CuSO_4$,
mit 5 und $7 H_2O$ zeigt die eine Reihe eine Lücke.

W. Stortenbecker[2] untersuchte die Mischkristalle von Zink- und
sulfat. Bei Lösungen von 21,5—100 Mol. Cu scheiden sich zuerst trikline
Zn enthaltende Kristalle aus, bei weiterem Verdunsten verschwinden di
vorhandenen triklinen Kristalle gänzlich oder teilweise.

Lösungen von 8,4—21,5 Mol. Cu geben Pseudorhomboeder, der
sammensetzung nur wenig von derjenigen der Lösung abweicht. Bei w
Wasserverlust werden Lösung und Kristalle immer kupferärmer und trocknen
lich zu einem Gemisch von rhombischen und monoklinen Mischkristall

Lösungen von 0—8,4 Mol. Cu liefern rhombische Mischkristalle, aus
durch Umkristallisieren fast reines Zinkvitriol entsteht.

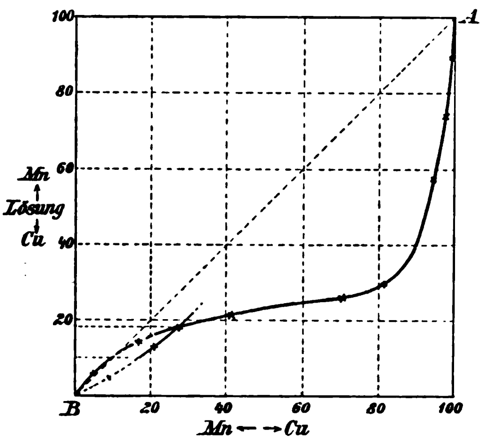


Fig. 25.
Mischkristalle von Mangan- und Kupfersulfat nach W. Stortenbecker.

Ferner untersucht d
Forscher[3] u. a. die Vitriole v
Mn, die isodimorph sind,
Salze mit $5 H_2O$ und monokl
$7 H_2O$ geben und kam da
interessanten Resultaten bezügl
Größe der Mischkristalle. (F

Die Kristalle mit $5 H_2O$
wenn man von der Unterbr
des Salzes mit $7 H_2O$ absieh
Mischungsreihe ohne Lücke (
bis *B*), die Mischungen von
95 Mol.-% Cu fallen aber seh
aus; mittlere Mischungen von
85 % kommen nur in mikroskop
Aggregaten vor. Die Kristal
$7 H_2O$ sind nur auf einer
Strecke stabil, der stabile Te
Mischungsreihe mit $5 H_2O$ ge
ohne Unterbrechung in de
$7 H_2O$ über.

Es wäre die Hypothese möglich, daß ein Kristall, welcher läng
der Lösung in Berührung war und infolgedessen fortgewachsen ist, nu
halb kupferreicher scheint, weil die äußeren Schichten mehr Cu enthalt
die inneren, er könnte also aus Schichten bestehen, welch
so kupferreicher wären als die Fläche, auf welcher er sic
setzt, größer ist, möglicherweise trifft dies bei allen Mischkristallen e
aber nur in günstigen Fällen wahrnehmbar. Es ist daher möglich, daß d
sammensetzung einer kristallisierten festen Phase, welche an eine gegebene l
von zwei isomorphen Salzen grenzt und mit derselben im Gleichgewicht
nicht unabhängig ist von der Größe und Art der Kristallfläche.
der Betrachtung der Oberflächenspannung folgt, daß die größeren Krista
Kosten der kleineren wachsen.

Die größeren Kristalle müssen etwas weniger löslich sein als die kle
denn diese lösen sich, während jene fortwachsen.[4] An der Hand der I

[1] Z. f. phys. Chem. XVI, 260 u. XVII, 643, 1895. — [2] Z. f. phys. Chem. XXII, 1
— [3] Ibid. XXXIV, 119, 1900. — [4] Siehe im Kap. XIX (Wachstum der Kristalle), die
von P. Curie.

beweist W. STORTENBECKER, daß die aus derselben Cu-Mn-Lösung sich [..]den Kristalle, solange sie klein sind, kupferärmer, nachdem sie groß ge[..]n, kupferreicher sein müssen, wie die Erfahrung lehrt.

Dampfspannung von Mischkristallen.

C. VON HAUER[1] hatte bereits die Tatsache hervorgehoben, daß kristall[..]haltige Salze weniger leicht verwittern, wenn sie eine isomorphe Bei[..]ung enthalten, die für sich luftbeständiger ist.

Nach R. HOLLMANN[2] erniedrigen kleine Mengen einer isomorphen Bei[..]ung die Dampfspannung des vorherrschenden Kristallhydrats, auch wenn die [..]pfspannung der isomorphen Beimischung im reinen Zustande größer ist. [..]e Untersuchung ist auch für die Frage der Doppelsalzbildung von isomorphen [..]indungen wichtig.

R. HOLLMANN hat nun die Frage nach der Abhängigkeit der Maximal[..]n einiger Mischkristalle von ihrer Konzentration behandelt, insbesondere Kaliumeisen- und Kaliumaluminium-Alaun, dann von Kaliumchrom- und [..]maluminium-Alaun, von Zink- und Magnesium-Sulfat, Kupfer- und Mangan[..]t, Zink- und Kupfer-Sulfat, Zink- und Mangan-Sulfat. Seine Resultate sind: [..]ie Mischkristalle besitzen wirkliche Maximaltensionen, die vom [..]sergehalt innerhalb gewisser Grenzen unabhängig sind. 2. Kleine [..]gen einer isomorphen Beimengung erniedrigen in allen Fällen [..]Dampfspannung des in überwiegender Menge vorhandenen Kristall[..]rats (des Lösungsmittels), auch wenn die Dampfspannung der isomorphen [..]iengung im reinen Zustand größer ist als die des Lösungsmittels.

Aus diesem Satze ergibt sich auch die Möglichkeit, das Vorkommen von [..]pelsalzen in der Alaunreihe zu beweisen. R. HOLLMANN[3] geht davon aus, [..] der umgekehrte Satz gilt: wenn die Maximaltension irgend eines kristallisierten [..]rats in jedem Fall durch isomorphe Beimengung erniedrigt wird, ist dieses [..]rat eine ungemischte Phase, also ein Doppelsalz. Im Gegensatze zu J. W. RETGERS, [..]her die Doppelsalzbildung bei isomorphen Körpers bestritt, ist diese nach [..]HOLLMANN möglich und bei Alaun und Vitriolen gibt es folgende Doppelsalze:

2	Mol.	Fe-Alaun	+ 1	Mol.	Al-Alaun
2	„	Cr- „	+ 1	„	Al- „
2	„	Mg-Vitriol	+ 1	Mol.	Zn-Vitriol
1	„	Mg- „	+ 1	„	Zn- „

Gegen die Auffassung von R. HOLLMANN erklärt sich E. BARCHET.[4] Ge[..]zt, auf die Arbeiten von N. A. PUSCHIN[5] meint er, daß die Ansicht, daß inner[..]b einer Reihe von Phasen variabler Zusammensetzung chemische Verbindungen [..]treten, sehr an Wahrscheinlichkeit verliere. Chemische Verbindungen spielen [..] physikalischen Gemengen keine wesentliche Rolle. Nach E. BARCHET wäre [..]e der erwähnte J. W. RETGERSsche Satz für den Fall unbeschränkter Mischbarkeit [..]ch strenger giltig, als bei dem beschränkter, das würde also gut auf die [..]gioklase passen, der Fall des Barytocalcits (vergl. 49) ist aber wohl noch [..]ht genügend geklärt. (Vergl. im Nachtrag die Entgegnung R. HOLLMANNS.)

G. BODLÄNDER schließt aus dem Umstande, daß die Schmelzpunkte iso[..]rpher Mischungen nicht den Gesetzen fester Lösungen folgen darauf, daß [..]: Dampfspannungen der Bestandteile isomorpher Mischungen nicht in derselben

---

[1] Verhandl. geolog. R. Anstalt in Wien, 1877. — [2] Z. f. phys. Ch. XXXVII, 212. — [..] f. phys. Chem. XXXVII, 193, 1901. — [4] N. J. f. Min. Beilage Bd. XIII, 377. — [5] Z. f. [..]rgan. Chemie, 36, 1903. N. A. PUSCHIN untersuchte die Quecksilberlegierungen von Bi, Sn, Zn, Cd und kommt zu dem Schluße, daß die Schmelzkurven derselben darauf hindeuten, Hg mit Zn und Bi mechanische Gemenge mit Cd, Pb, Sn feste Lösungen bildet, nicht aber [..]nische Verbindungen. Andere Legierungen verhalten sich aber verschieden.

Weise von der molekularen Zusammensetzung beeinflußt werden, wie die D spannungen flüssiger Lösungen; aus den Löslichkeiten können auch nicht Schlüsse auf einen osmotischen Druck in den isomorphen Mischungen zogen werden.

Weitere Mitteilungen über diesen Gegenstand enthalten die früher wähnten Arbeiten W. STORTENBECKERS.

Die Sublimationskurven isomorpher Gemische hat W. MEYERHOFF dargestellt, ebenso die von ihm eingeführten Reifkurven und für die von unterschiedenen Fälle: unilaterale, bilaterale Isomorphie, Doppelsalze bei bilater Isomorphismus und Isodimorphie ausgeführt.

Lösungswärmen von Mischkristallen.

Bei der Bildung von Mischkristallen tritt zumeist weder Kontraktion n Dilatation ein; daher eine Entscheidung über die Natur derselben, ob sie homog Mischungen oder nur innige Verwachsungen seien, ebenso wie bei vielen bis

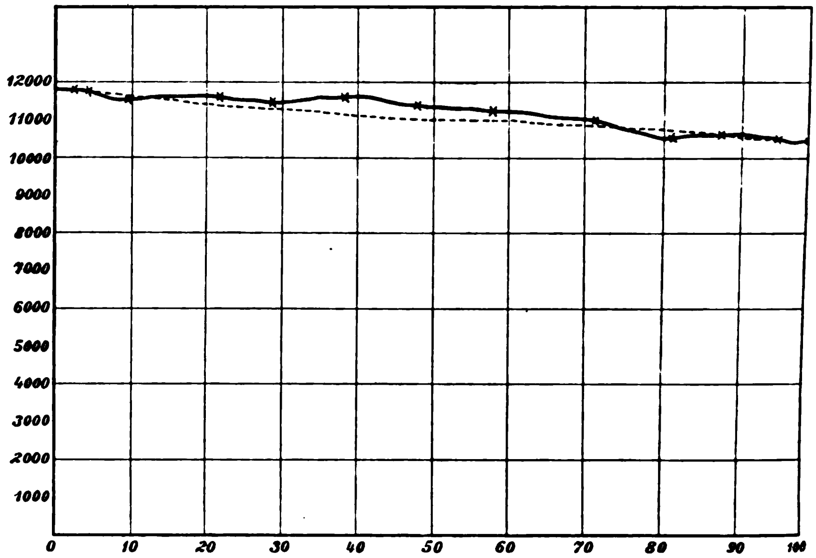


Fig. 26.
Lösungswärme der Mischkristalle von Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat (nach E. SOMMERFELDT).
Die Lösungswärmen sind (in cal.) durch die Ordinaten angegeben, während die Abszissen die in den Mischkristallen enthaltenen $KMnO_4$, ausgedrückt in Molekularprozenten, bedeuten.

erwähnten additiven Eigenschaften nicht möglich war. E. SOMMERFELDT[2] h diese Frage durch das Studium der konstitutiven Eigenschaften erforscht; d Größen, die er in Betracht zieht, sind die Änderung der Gesamtenerg und die der freien Energie bei der Bildung aus den Komponenten. D Bildungswärme eines Mischkristalls ist der eintretenden Änderung der Gesan energie gleich, sie läßt sich als Differenz der Lösungswärmen des Mischkrista und eines groben Gemenges seiner Komponenten, das mit ihm gleiche proz tische Zusammensetzung und gleiches Gesamtgewicht besitzt, bestimmen. (Fig. 2

---

1 Z. f. phys. Chem. 1903, XLVI, p. 379. Die Reifkurven stellen den Druck und die sammensetzung des Dampfes zweier fester Stoffe dar. — 2 N. J. f. Min. 1901, Bl. Bd. XIII.

ersucht wurden $KClO_4 — KMnO_4$, dann $(NH_4)_2SO_4$ und K_2SO_4, isenvitriol und Cadmiumsulfat. Die Untersuchung des ersten Salzpaares ıß die Lösungswärme der Mischkristalle nahezu eine additive Eigen- · Komponenten ist.

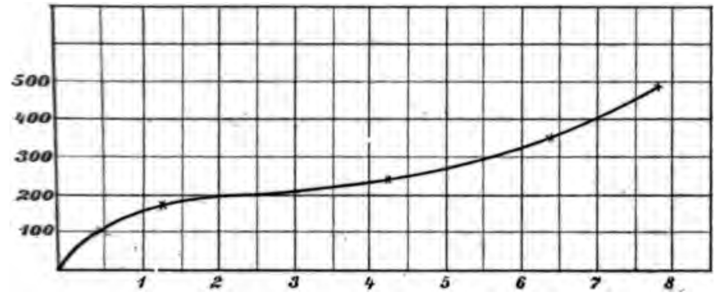


Fig. 27.
Bildungswärme der Mischkristalle von Eisenoxydulsulfat und Cadmiumsulfat.

r das zweite Salzpaar sind sie ebenfalls nahezu additiv, während für e[1] starke Abweichungen vom additiven Verhalten vorkommen. (Fig. 27.)

Fig. 28.
sung der Lösungstension des $KMnO_4$ durch Beimengung von $KClO_4$ nach E. SOMMER- Die Abszissen geben die in den Mischkristallen enthaltene Menge $KClO_4$ in Molekular- ı an, die Ordinaten bedeuten die pro Liter gesättigter Lösung vorhandenen Milligramm- $KMnO_4$. Die stark ausgezogene Kurve bezieht sich auf die höhere Temperatur von 21,2° C.

---

[1] Vergl. für dieses W. STORTENBECKER, Z. f. phys. Chem. XXXIV, 110.

Ferner hat derselbe Autor den Satz, daß kristallisierte Gemische th dynamisch gleichwertig seien mit physikalischen, geprüft und bejahend beant

E. SOMMERFELDT[1] benutzt die Mischungsreihe $KClO_4$—$KMnO_4$ zur Pr der Relation zwischen Bildungswärme und Löslichkeit von Mischkristalle stellte Löslichkeitsversuche an, um die Beeinflussung der Lösungstension $KMnO_4$ durch Beimengung von $KClO_4$ und umgekehrt zu studieren.

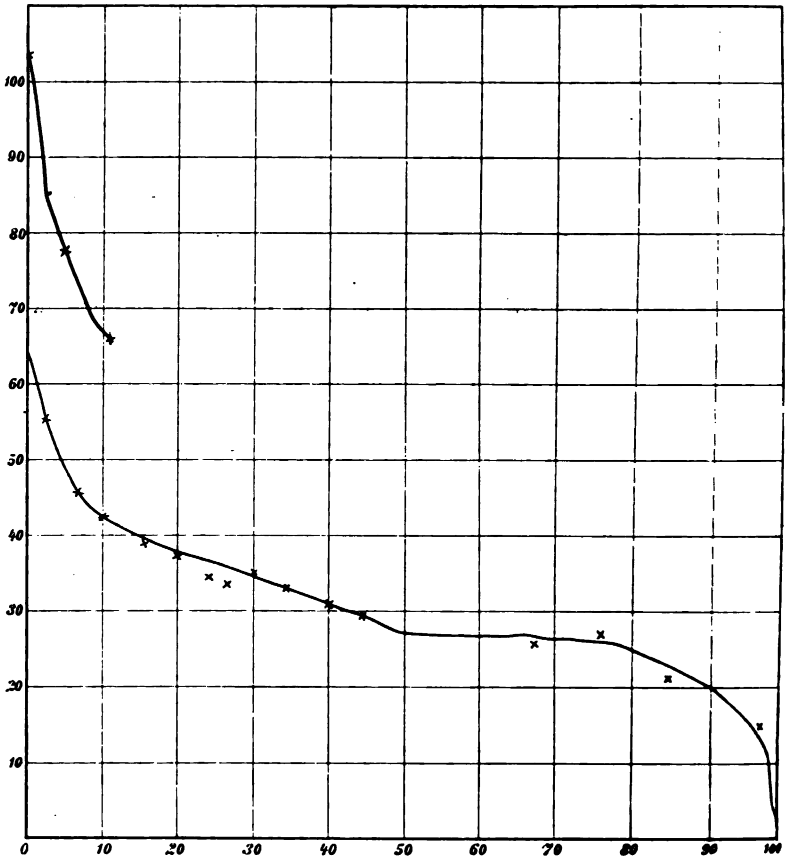


Fig. 29.

Beeinflussung der Lösungstension des $KClO_4$ durch $KMnO_4$.

E. SOMMERFELDT berechnet die Änderung der freien Energie, die mit d Mischkristallbildung verbunden ist, indem W. NERNSTS Formel[2]

$$Q(x, T) = -RT^2 \frac{d}{dT}\left(\log. \frac{p_0}{p} + x \log. \frac{P_0}{P}\right)$$

anwendbar ist. Hierbei ist T die absolute Temperatur, p_0 die Löslichkeit d ersten Komponente im freien Zustande, P_0 die Löslichkeit der zweiten Ko ponente im freien Zustand, p die (kleinere) Löslichkeit der ersten nach ihrer V einigung zu einem Mischkristall, P die (kleinere) Löslichkeit der zweiten na ihrer Vereinigung zu einem Mischkristall, R die Gaskonstante im kalorischen M $Q(x, T)$ die Wärmetönung als Funktion von x und T, x die Zahl der Gran molekule der zweiten Komponente, welche im Mischkristall neben 1 Gran molekul der ersten Komponente vorhanden ist.

[1] N. J. f. Min. 1901, Bl.-Bd. XIII. — [2] Vergl. Nernst, Theoret. Chem. (4. Aufl.) S.

dem Zusatz von $KClO_4$ zu $KMnO_4$ überwiegt der $KMnO_4$-Gehalt in
ng gegenüber denjenigen in den Mischkristallen.
· die Löslichkeit der Mischkristalle von $KClO_4$ und $KMnO_4$ mit über-
m $KClO_4$ werden folgende Werte gefunden:

Ein Liter enthält Milligramm-moleküle:		Die Mischkristalle enthalten Molekularprozente:	
$KClO_4$	$KMnO_4$	$KClO_4$	$KMnO_4$
103,81	0,00	100	0,00
78,01	75,11	95,28	4,72
67,10	124,12	89,49	10,51
0,00	425,05	0,00	100,00

n hat nun die Werte einzusetzen:

$$\left| \begin{array}{l} p_0 = 103{,}8 \\ p = 67{,}1 \\ P_0 = 425 \\ P = 124 \end{array} \right|_{T_1} \qquad \left| \begin{array}{l} p_0 = 63{,}9 \\ p = 42{,}0 \\ P_0 = 264{,}3 \\ P = 77{,}0 \end{array} \right|_{T_2},$$

linken Seite der Formel erhält man 0,252, auf der rechten 0,245, wenn
Zahlen benutzt, um den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Lösungs-
u prüfen, indem in die Formel

$$\left| \log. \frac{p_0}{p} + x \log. \frac{P_0}{P} \right|_{T_1} = \log. \left| \frac{p_0}{p} + x \log. \frac{P_0}{P} \right|_{T_2}$$

te eingesetzt werden, wobei $x = 0{,}117$. Wenn man dieselbe Rechnung
chungen ausführt, die noch ärmer an $KMnO_4$ sind, wird die Differenz
$x = 0{,}0496$; dann müssen eingesetzt werden

$$\left| \begin{array}{l} p_0 = 103{,}8 \\ p = 78{,}0 \\ P_0 = 425 \\ P = 75{,}1 \end{array} \right|_{T_1} \qquad \left| \begin{array}{l} p_0 = 63{,}9 \\ p = 49{,}0 \\ P_0 = 264{,}3 \\ P = 49{,}9 \end{array} \right|_{T_2}$$

ie linke Seite 0,1614, die 0,1512; da so nahezu Null ist auch die ;swärme Q (x, Mischkristalle ınd ist nach MERFELDT das ON BABOsche , welches für Dampfdrucke nter Lösun- ıltig ist, auch e kristallisier- :mengen giltig, ämlich die re- Löslichkeits- niedrigung und also $\frac{p}{p'}$ von der Temperatur unabhängig ist. (Fig. 30.)

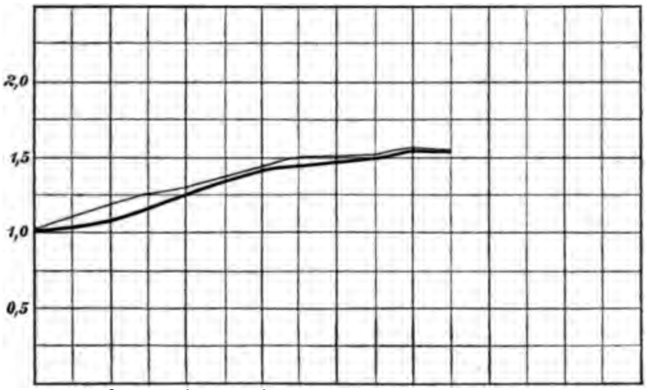


Fig. 30.
BABOS Regel auf Mischkristalle von $KClO_4$ und $KMnO_4$ angewandt (nach E. SOMMERFELDT).
Die Ordinaten bedeuten den Quotient p/p' der Löslichkeit (p) des reinen Perchlorats und derjenigen (p'), welche dasselbe besitzt nach Aufnahme einer durch die zugehörige Abszisse dargestellten Quantität $KMnO_4$. Die obere Kurve gilt für die höhere Temperatur.

E. SOMMERFELDT schließt aus seinen Versuchen, daß die Lösungswäm konstitutive Eigenschaft ist, ebenso wie die Löslichkeit im allgemeine die isomorphen Mischkristalle unter die physikalischen Gemische zu rechne daraus, daß die für Lösungen giltigen Methoden der Molekulargewichtsbesti zu nicht übereinstimmenden Resultaten führen, kann nicht geschlossen daß Mischkristalle mit physikalischen Gemengen nicht vergleichbar seie gegen führen die für physikalische Gemenge giltigen Sätze zu Folgerung durch das Experiment ihre exakte Bestätigung finden.

Theorie der isomorphen Mischung.

Die ursprüngliche Annahme: Es vertreten sich im Molekül die isom Elemente, wurde bald aufgegeben, und schon M. L. FRANKENHEIM[1] nahı innige Durchdringung der Bestandteile an, indem er diese Mischungen mit von Alkohol oder Salzen mit Wasser verglich.

O. PETTERSSON[2] kommt zu dem Resultat, daß die isomorphen sc sauren und selensauren Salze ein inniges Zusammenkristallisieren zeigen, also abwechselnde Schichten beider sind, welche zusammentreten.

F. POCKELS[3] hat die Frage näher präzisiert und gibt zwei Möglichkei Eine isomorphe Mischung ist entweder mit einer Lösung vergleichbar, die ei Moleküle vertreten sich gegenseitig, an Stelle der Moleküle des dem Misc entsprechenden regelmäßigen Punktsystems befinden sich in regelloser Ve Moleküle der verschiedenen gemischten Substanzen; oder ein Mischkris aus sehr kleinen Kristallindividuen oder sehr dünnen Schichten isomorph stanzen aufgebaut, wie es im groben bei der isomorphen Fortwachsu Fall ist.

F. POCKELS entscheidet sich für keine der beiden Hypothesen.

Von den Hypothesen,[4] die einen größeren Molekularkomplex als k partikel oder Kristallmolekül annehmen, und innerhalb dieser letzteren ei setzung einzelner chemischer Moleküle durch ebensoviele einer isomorphe stanz, wollen wir absehen.

Es kann sich nur darum handeln, ob im Punktsystem die Molekü weise durch solche der anderen isomorphen Komponente ersetzt sind, c Mischkristall eine feste Lösung ist, oder ob der Mischkristall aus sehr l Kristallindividuen resp. sehr dünnen Schichten der zwei Komponenten auf ist, wie bei Schichtkristallen. L. SOHNCKE nimmt an, daß in dem regelm Punktsystem ein Teil der Molekülschwerpunkte durch Moleküle der einer andere Teil durch Moleküle der zweiten Verbindung besetzt seien, so da die einzelnen Moleküle sich gegenseitig bei dem Aufbau des Kristalls ve während nach P. GROTH (siehe Nachtrag) im Punktsystem ein beliebige der Atome durch Atome der isomorphen Art ersetzt sein kann und ein kristall um so homogener sein wird, je gleichmäßiger die Vertretung de vertretenden Atome ist; jede der Komponenten tritt mit ihrem spezifischem ein, so daß die Summe der Volumina der Komponenten gleich dem Volu Mischung ist. J. W. RETGERS ist der Ansicht, daß die isomorphen Misc durch Ersatz der Kristallmoleküle entstehen. G. TSCHERMAK (Mineral., 24 zeichnet die isomorphen Mischungen als innige parallele Verwachsungen.

VAN'T HOFF[5] stellte bekanntlich die isomorphen Mischungen zu festen Lösungen, sie müßten sich also in flüssigen Lösungen in jedem sowohl physikalisch als chemisch völlig homogen verhalten, und ihre Mi erstreckt sich auf die eigentlichen Moleküle. H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM[6]

---

[1] Journ. f. prakt. Chemie, **26**, 1842, 257. — [2] Berl. Ber. 1876, **9**, 1676. — [3] Min. 1892, Bl. Bd. VIII, 117. — [4] A. FOCK, Einleitung in die chemische Kristallogra [5] Z. f. phys. Ch. V, 322. — [6] Z. f. phys. Ch. VIII, 1891, 504.

...nter der Voraussetzung dieser Annahme im Gleichgewichtszustande einer ...mten Zusammensetzung der Mischkristalle resp. einer bestimmten molekularen ...ung auch bestimmte Konzentrationen der flüssigen Lösung entsprechen ...n, vorausgesetzt, daß Temperatur und Druck konstant sind.

Wenn daher c_1 c_2 die Konzentrationen zweier isomorphen Salze in der ...gen Lösung, x_1 x_2 die Konzentrationen oder Molekularprozente in den Misch...llen sind, so müssen $\frac{c_1}{x_1}$ und $\frac{c_2}{x_2}$ konstant sein, wenn die Molekulargröße in festen und flüssigen Lösung dieselbe wäre. Um diesen Punkt dreht sich die Diskussion zwischen A. Fock und G. Bodländer.

G. Bodländer[1] glaubt, daß in den isomorphen Mischungen Molekülver...ungen zwischen den gemischten Substanzen vorkommen können, was dadurch ...scheinlich gemacht wird, daß solche Molekülverbindungen auch in den ...igen Lösungen isomorpher Stoffe auftreten; er sucht dies durch die Löslich...verhältnisse der Mischkristalle von NH_4Cl und KCl, von Kaliumsulfat und ...oniumsulfat zu stützen.

G. Bodländer wendet sich auch wegen der Schmelzpunkte isomorpher ...hungen gegen die Ansicht, daß letztere feste Lösungen seien. Er schließt ...allen diesen Umständen, daß für die isomorphen Mischungen die Lös...keitsgesetze keine Geltung haben.

Nach G. Bodländer ist die Mischbarkeit fester Stoffe in der Regel noch an ...t engere Grenzen der chemischen Ähnlichkeit gebunden, als bei ...igen Körpern; es müssen zwei Verbindungen einen oder mehrere Bestand... gemeinsam haben und ihre unterscheidenden Bestandteile müssen sehr ähn... sein, damit Isomorphie stattfinde. Die Isomorphie ist umso vollständiger ...h bei größerer Verschiedenheit der unterscheidenden Bestandteile, je größer ... Gewicht der gemeinsamen Bestandteile im Verhältnis zum Gesamt...wicht des Moleküls ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieses Verhältnis ... Wichtigkeit ist und daß bei großem Molekül größere Unterschiede der ver...iedenen Bestandteile möglich sind; übrigens zeigte O. Mügge (p. 56), daß ...h bei parallelen Verwachsungen eine gewisse chemische Ähnlichkeit nicht fehlt.

H. Ambronn und Le Blanc[2] sind der Ansicht, daß es sich bei isomorphen ...schungen nicht um molekulare Durchdringung, sondern um ein gröberes Ge...nge handle, es sind Schichtkristalle, in denen die einzelnen Schichten aus ...n reinen Bestandteilen bestehen und merkliche Dicke haben. Diese Ansicht ...rde von F. W. Küster[3] und G. Bodländer[4] bekämpft. Letzterer bemerkt, daß ...an bei gegebener Temperatur drei Stoffe, Lösungsmittel und Komponenten in ...er Phasen nebeneinander bestehen, was nur bei unveränderlicher Zusammen...tzung jeder Phase möglich ist.

F. W. Küster hat sich später gegen die Einreihung der isomorphen Mischungen ... feste Lösungen ausgesprochen; in den ersteren findet nicht wie bei letzteren ...ne Diffusion der gelösten Substanz statt, während in jenen die Moleküle der ...igemengten Substanz an dem Aufbau des Kristalls beteiligt sind und daher ... feste Gleichgewichtslagen durch die Kräfte, welche die Orientierung der ...ristallmoleküle bedingen, gebunden sind. Nach E. v. Fedorow gibt es eine An...assung der sich mischenden Moleküle (Z. f. Krist. **30**, 17).

Nach W. Nernst zeigt sich die Analogie zwischen flüssigen und isomorphen ...emischen darin, daß ebenso wie Maximaltension und Zusammensetzung des von ...üssigen Gemischen entsandten Dampfes kontinuierlich mit dem Mengenverhältnis ...er Komponenten wechselt, sich auch die Konzentration und die Zusammen...tzung der gesättigten Lösung von Mischkristallen stetig mit dem Mengenver-

1 Vergl. Kap. III, p. 16. — 2 Ber. d. math.-phys. Kl. der Kgl. sächs. Ges. d. Wissen...aften 1894, s. 173—184. — 3 Z. f. phys. Chem. XVI, p. 525. — 4 N. J. f. Min. Beil., Bd. XII.

Trotz vieler einschlägiger Beobachtungen und theoretischer Betrachtungen, ‍ also die Fortschritte in der Erkenntnis des Wesens des Isomorphismus im ‍ten Dezennium nicht sehr vorgeschritten, gerade die wichtige Frage, ob iso-‍rphe Mischkristalle molekulare Gemenge sind oder nicht, bleibt ungelöst.[1]

Übersicht. — Die Eigenschaften der Mischkristalle sind teils additive ‍s konstitutive; zu den ersteren gehören die optischen Eigenschaften (oder ‍n mindesten hängen sie wie bei den Achsenwinkeln mit additiven zusammen), ‍ Eigenschaften des spezifischen Volums, nur zum Teil die Schmelzpunkte.

Eine konstitutive Eigenschaft ist die Löslichkeit der Mischkristalle und ‍weise die Lösungswärme.

Die Frage, ob isomorphe Mischungen feste Lösungen sind, wird von vielen ‍rschern bejaht, und haben sich J. H. van't Hoff, W. Nernst, W. Ostwald, Fock, E. Sommerfeldt, R. Wegscheider dafür ausgesprochen; letzterer ‍mmt sie als feststehende Tatsache an, dagegen möchte ich darauf hinweisen, ‍ß dies nicht sichergestellt ist, wenn auch manche Tatsachen dafür sprechen, dürfen jedoch die Einwürfe gegen jene Annahme, die G. Bodländer, Stortenbecker u. a. vorbringen, nicht übersehen werden. Ich halte die ‍age nicht für entschieden, wenngleich ich erstere Ansicht für wahrscheinlich halte.

Anomale Mischkristalle.

Rechnet man die isomorphen Mischkristalle zu den festen Lösungen, so ‍mmt man zu dem Schlusse, daß es eine zweite Art solcher Phasen gibt, die ‍er vor allem keine chemische Analogie besitzen, solche sahen wir bereits den massenisomorphen Mischungen. Es gibt aber noch andere Klassen ‍lcher physikalischer Gemenge. Beschränken wir uns auf Mischkristalle, so ‍nnen wir von den bekannten Körpern vor allem die erwähnten massen-‍omorphen, dann die dilut gefärbten Kristalle und eine dritte Klasse von ‍emisch nicht analogen und auch ihrer Symmetrieklasse nach verschiedenen ‍örpern rechnen, deren Typus die Salmiakmischkristalle sind.

Zu den anomalen Mischungen gehören vielleicht auch die von B. Doss[3] ‍eschriebenen Calcitkristalle, welche bis gegen 4°/₀ Gipssubstanz enthalten.

Andere gehören indes nicht dem Mineralreiche an, diese Körper, welche ‍icht in den Rahmen unserer Darstellung gehören, sind von J. W. Retgers, ‍. Lehmann, Bakhuis-Roozeboom erforscht worden, insbesondere hat letzterer ‍ie Mischkristalle von $FeCl_3$ und NH_4Cl ausführlich behandelt, sie wurden früher ‍emeinschaftlich mit den isomorphen Kristallen behandelt, ihre Zusammensetzung ‍ariiert kontinuierlich mit der der flüssigen Phase. Auch unter den Silikaten ‍cheinen solche anomale Mischungen möglich. Zu letzteren rechnet A. Johnsen[4] ‍uch die später besonders zu betrachtenden Zeolithe.

Bei manchen Schmelzen konstatiert man, daß das in bedeutendem Über-‍schusse vorhandene Silikat das andere aufnehmen kann, es bilden sich anomale ‍Mischkristalle. So bei Zusammenschmelzen von $NaAlSiO_4$ und $KAlSi_2O_6$; es ‍bilden sich nephelinähnliche Mischkristalle, solange das Verhältnis beider nicht ‍:1 ist und das Natriumsilikat überwiegt. J. Lenarčič[5] untersuchte eine von ‍mir dargestellte Mischung von 1 Hedenbergit und 4 Eläolith, hierbei hatte der

---

1 Die Versuche E. Sommerfeldts dürften doch nicht ganz beweisführend sein für die ‍Frage, ob gegenseitige molekulare Durchdringung oder Überlagerung von sehr dünnen Lamellen ‍stattfindet, wenngleich sie erstere Ansicht erheblich bekräftigen. O. Lehmann findet einen ‍wesentlichen Unterschied zwischen isomorphen Gemischen und flüssigen Lösungen darin, daß ‍bei der Bildung von Mischkristallen nicht nur eine obere, sondern auch eine untere Grenze der ‍Aufnahmefähigkeit existiert. (Flüssige Kristalle, p. 160—164.) — 2 Vergl. auch R. Brauns N. J. ‍f. Miner. 1898. — 3 N. J. f. Min. 1891, I, 105. — 4 Eine mikroskopische Untersuchung nicht iso-‍morpher Mischkristalle hat O. Lehmann vorgenommen. (Z. f. Krist. 1, 489, 8, 433.) Vergl. ‍auch: Flüssige Kristalle, p. 166. — 5 Zentralblatt. 1903, 147.

letztere den Hedenbergit aufgenommen; ebenso kann Augit 5 % Labrador nehmen. Drei Möglichkeiten können diese Erscheinungen erklären: 1. Es b sich isodimorphe Mischkristalle, eine unwahrscheinliche Hypothese. 2. Es adsorptionsähnliche Mischungen. 3. Das vorherrschende Mineral nimmt von zweiten die Bestandteile im Verhältnisse eines isomorphen Silikates auf; der des zweiten Silikates scheidet sich als Glaseinschluß aus. Den zweiten Fall h ich für den wahrscheinlicheren.

Mit den anomalen Mischkristallen hat sich in letzterer Zeit A. Johns beschäftigt, er rechnet sie zu den homogenen Gemischen, da keine der Komponenten für sich allein mit denjenigen Lösungen im Gleichgewicht zu scheint, in welchen ihre Mischkristalle stabil sind. Eine Hauptbedingung für ihr standekommen wäre nach ihm die Analogie der Kristallstruktur ihrer Komponent Zwei reguläre Körper mit verschiedenen Raumgittern werden sich nicht misch können, wohl aber ist das nach A. Johnsen[1] denkbar von einem regulären Kö mit Würfelgitter und einem rhombischen mit Rektangulärgitter von würfelähnlic Maschen. Dies scheint jedoch nur auf einen Teil der anomalen Mischungen zu pas

G. Bodländer[2] vergleicht die anomalen Mischkristalle mit Adsorptione Solche Adsorptionsphasen besitzen andere physikalische Eigenschaften als phy lische Gemische. Bei Mischkristallen von Jod und Jodkalium zeigte E. Sommerfel daß die Schichtenbildung derartiger adsorptionsartiger Mischkristalle sich dir mikroskopisch nachweisen lässt.

O. Lehmann (Flüssige Kristalle, p. 176) macht keinen Unterschied zwisch anomalen und isomorphen Mischungen.

Gefärbte Kristalle. — Van't Hoff rechnet die homogenen gefärbt Kristalle zu den festen Lösungen; dazu gehören also die meisten gefärbt Mineralien, sowohl solche mit anorganischem Färbemittel, Eisen-, Chrom-, Mang Titan- und anderen Oxyden, als auch die mit Färbung durch Kohlenwasserst

H. Sénarmont, O. Lehmann, J. W. Retgers und P. Gaubert haben Versuc über Färbung von Kristallen durch organische Substanz angestellt.[4]

Nach O. Lehmann[5] tritt bei der Färbung der Kristalle — er untersuc organische Substanzen — die Erscheinung auf, daß die gefärbten Kristalle mei viel dunkler sind als die Lösung, aus der sie sich ausscheiden. Auch zeig verschiedene Flächen verschiedene Anziehungskraft für den Farbstoff, es entsteh Sektoren, die mit den Anwachskegeln vergleichbar sind. Dafür, daß der Farb stoff in irgend einer Weise an der Struktur des Kristalls teilnimmt, spricht de sehr häufige Dichroismus der Kristalle.

Über die künstliche Farbstoffeinlagerung von Kristallen äußert sich O. Leh mann[6] dahin, daß, wenn eine Lösung eine ungefärbte Verbindung und einen Farb stoff enthält, so wird sie für jede der beiden Substanzen einen Sättigungspunkt haben; wenn nun der Sättigungspunkt der gefärbten Lösung überschritten wird, so beginnt die Ausscheidung von Kristallen, und diese wachsen so lange ungefärbt, als die Lösung an Farbstoff in bezug auf die Kristalle untersättigt sind. Erst wenn mit sinkender Temperatur die Flüssigkeit als Farbstofflösung in bezug auf die Kristalle ihren Sättigungspunkt erreicht hat, beginnt die Aufnahme des Farbstoffes.[7]

Jos. Blumrich[8] vergleicht die Sanduhrstruktur der Augite mit den bei Versuchen O. Lehmanns entstandenen verschieden gefärbten Kristallen, die Sektoren zeigen, deren Spitze der Mittelpunkt des Kristalls ist, und deren Basis die wachsenden Kristallflächen bilden.

---

1 N. Jahrb. f. Min. 1903, II, 93. — 2 N. J. f. Min. Beil. Bd. XII. — 3 Nach O. Lehmann wäre Adsorptionskraft und molekulare Richtkraft ident (p. 176). — 4 Die Untersuchungen über die Natur des Färbemittels der Mineralien sind noch im Anfangsstadium, es gibt gerade unter den Silikaten sehr viele, die keine organische Substanz enthalten. — 5 Z. f. physik. Chem. VIII 1891, 553. — 6 Ann. d. Phys. u. Ch. **51**, 1894, 47. — 7 Vergl. J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **XII**, 600. — 8 Tsch. min.-petr. Mitt. Bd. **13**, 239, 1893.

A. Pelikan[1] beobachtete sanduhrförmig gebaute Kristalle von Strontium-t, als er solche aus einer mit Kampescheholz versetzten Lösung wachsen ließ.

Bei Aufnahme von Farbstoffen hat nach H. Vater[2] der Calcit eine größere hstumsgeschwindigkeit als in reinem Zustande; wie schon O. Lehmann stellte Vater an künstlich gefärbtem Calcit Trichitenbildung fest.

Zu erwähnen ist auch, daß die Brechungsexponenten von Quarz und Fluß-h bei diluter Färbung Abweichungen zeigen.[3]

J. W. Retgers[4] ist der Ansicht, daß die Färbung der Kristalle in vielen Fällen ch Kohlenwasserstoffe bedingt sei, die mit der Kristallsubstanz eine feste ung bilden. Diffusion ist nach ihm auch im festen Zustande möglich (vergl. entgegengesetzten Ansichten p. 55).

Ein Eindringen von Flüssigkeit in Kristalle habe ich niemals beobachten nen, obgleich ich mehrere Versuche in dieser Hinsicht mit Quarz, Diamant acht habe und zwar bei etwas erhöhter Temperatur. Dagegen ist ein Ein-gen von Gasen in Kristalle bei erhöhter Temperatur von 600° an sehr häufig l können Reduktions- und Oxydationsvorgänge erfolgen. (C. Doelter, Edel-nkunde, 1893. J. W. Retgers[5] scheint 1896 diese Versuche nicht gekannt zu en.) Jedenfalls ist die von J. W. Retgers geäußerte Vermutung des Eindringens 1 Flüssigkeiten in die Kristalle ohne hohen Druck durch meine Versuche lerlegt. (Über Zeolithe, vergl. p. 173.)

P. Gaubert[6] färbte verschiedene isomorphe Nitrate mit Methylenblau, er ubt, daß die Kristalle keine Einwirkung auf die Moleküle des Farbstoffs be-zen, das Methylenblau kann auf die Kristallform Einfluß nehmen, nicht durch ne Gegenwart in der Lösung, aber durch seine Assoziation mit dem Salz, dieser nfluß steht mit der P. Curieschen Auffassung des Einflusses der Oberflächen-nnung im Zusammenhang. Er nimmt Einlagerung von kleinen Kristallen an d zieht die Oberflächenspannung zwischen den Kristallformen und der Flüssigkeit ran, welche nach St. Berent[7] von einer Fläche zur anderen wechselt; sind e Spannungen gleicher Art, so tritt Anziehung und im gegenteiligen Falle Ab-ßung ein.

Wenn man annimmt, daß die Oberflächenspannung der Flächen des Nitrats d des Farbstoffs gleich sind, so können diese beiden chemisch ganz ver-hiedenen Körper einander anziehen. Dagegen glaubt A. Johnsen,[8] daß es ch hier um mechanische Gemenge handelt.

Nach ihm[9] scheiden die dilut gefärbten Kristalle vom Typus des H. Sénar-ontschen und P. Gaubertschen auf Grund der Phasenlehre aus der Gruppe er festen Lösungen aus. Es handelt sich hier um mechanische Gemenge, ventuell um regelmäßige Verwachsungen, nicht um physikalische Gemische.

O. Lehmann[10] sagt: Die Kraft, welche die Moleküle zwingt, sich an einen ristall anzusetzen, ist mit der Adsorptionskraft identisch; er verweist auch auf ie Ähnlichkeit gefärbter Kristalle mit Mischkristallen.

Einteilung der isomorphen Körper.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, eine Einteilung isomorpher und ähnlich erwandter Körper zu geben; so unterscheidet G. Wyrouboff geometrische, hemische, optische Isomorphie. O. Lehmann unterscheidet sieben Arten ver-andter Körper. Gewöhnlich unterscheidet man isomorphe, isodimorphe, morpho-

---

[1] Ibid., p. 258. — [2] Z. f. Krist. **24**, 1895, p. 366. — [3] H. Dufet, Bull. soc. min. 1890, 271 u. . Hlawatsch, Z. f. Krist. 1897, **27**, 605. — [4] Z. f. phys. Ch. XX, 481. — [5] Z. f. phys. Chem. , 1892, 556. — [6] Bull. soc. min. **23**, 1900. — [7] Z. f. Krist. **26**, 1896, 529. — [8] Nach P. aubert genügten zur Färbung von 1 gr Bleinitrat ein $\frac{1}{7500}$ gr Methylenblau. — [9] N. J. f. Min. 03, II, 93. — [10] Flüssige Kristalle, 176.

trope Körper. Während die Kristallographen das Hauptgewicht auf die m logische Ähnlichkeit der Verbindungen und die physikalischen Eigenschaft Mischkristalle legen, ist bei den Chemikern zumeist der Verlauf der Sc Löslichkeits- und Dampfspannungskurven von Mischkristallen als Einteilungs angenommen worden.

So beruht auch die Definition von J. W. RETGERS auf den Eigenschaft Mischkristalle. Für den Mineralogen ist dies etwas Missliches, weil ja Natur die Bedingungen zur Herstellung einer ununterbrochenen Reihe von kristallen nicht immer vorhanden sind und, trotzdem eine solche möglich i Ergänzung durch die künstliche Darstellung derartiger Reihen auch nicht gelingt. Es ist eben, wie E. SOMMERFELDT[1] richtig bemerkt, von der Nat Lösungsmittels abhängig, ob aus einem Lösungsgemisch zweier Salze die trennt oder als Mischkristalle austreten. In der Natur ist nur der Fa Trennung häufiger (vergl. p. 54) oder wenigstens jener der einseitigen Mis vollkommene Mischungsreihen sind in der Natur äußerst selten.

Allerdings wäre nach W. STORTENBECKER bei isomorphen Mischkristal die Lücke durch Entstehen sehr kleiner Kristalle ausgefüllt; er teilt die kristalle in drei Klassen ein nach der Lage der Löslichkeitsisothermen.

Ich kann mich aber doch nicht der Ansicht W. STORTENBECKE schließen, daß Verbindungen, in deren Mischungsreihe eine Lücke existiert isomorph sein können. Wenn zwei Verbindungen sehr verschiedene Lösl zeigen, so werden Mischkristalle nicht leicht entstehen können, ich glaube auch eine Klasse von isomorphen Substanzen aufstellen zu müssen, die g Mischbarkeit zeigen.

Betrachtet man die chemisch und die kristallographisch verwandten K so wird man unschwer von den in beider Hinsicht verwandten die nur nac Richtung einander ähnlichen trennen, die ersteren sind die isomorphe zweiten können im Verhältnis der Isodimorphie oder der Morphotropie s hierbei wird letzterer Begriff aber vielfach ohne nähere Definition als ei weiter angewendet und sollte eingeschränkt werden. Wir haben folgend wandtschaftsgrade:

1. Vollkommene Analogie der Form und des chemischen Bestandes, kommene Mischbarkeit. Beispiel: Alaune.

2. Vollkommene Analogie der Form, vollkommene Mischbarkeit, j geringere chemische Ähnlichkeit. Beispiel: Plagioklase.

3. Vollkommene chemische und kristallographische Ähnlichkeit, g Mischbarkeit resp. Lücken in der Mischungsreihe. Beispiel: $MgCO_3$, F

Die eben aufgezählten sind die streng isomorphen Körper, an reihen sich die isodimorphen.

4. Verschiedene Kristallklasse, große chemische Analogie, ununterbro Mischungsreihe. Beispiel: Eisenvitriol und Bittersalz.

5. Verschiedene Kristallklasse, chemische Analogie (mitunter Differ im Wassergehalt), Mischbarkeit, unterbrochene Mischungsreihe, manchmal D salzbildung. Beispiel: K- und Ag-Nitrat.

6. Chemische Analogie. Verschiedene Symmetrieklasse, jedoch Ähnli in der Form, Winkeln und Spaltbarkeit. Keine Mischbarkeit. Beispiel: NaCl oder $CaCO_3$ und $MgCO_3$, Enstatit und Diopsid. Solche Körper vo ringerem Isomorphiegrad kann man als symmorphe bezeichnen.

7. Geringere chemische Analogie, sowie geringere kristallographisch physikalische Ähnlichkeit, erstere oft nur in gewissen Zonen. Keine Mis keit. Z. B.: Valentinit und Antimonglanz, Zinkit ZnO und Wurtzit ZnS, Gli und Chlorit. Dies sind die eigentlichen morphotropen.

[1] N. J. f. Min. 1902, II, 43.

8. An diese reihen sich noch Körper an, welche nur sehr geringe chemische hkeit haben, aber kristallographisch sehr verwandt sind und Mischbarkeit , es sind dies die massenisomorphen. Der Grad der Isomorphie ist ringer.

9. Schließlich wären noch die anomalen Mischkristalle zu nennen. Bei- Salmiak und Eisenchlorid, vielleicht manche Silikatgemenge, welche zu den ptionen zu rechnen sind.

Kapitel VI.

Morphotropie.

Beziehungen zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung finden auch bei Körpern, die man nicht mehr als isomorphe bezeichnen kann. RENT, NICKLÈS, L. PASTEUR u. a. erkannten bei organischen Substanzen, welche mehr unter die Definition der Isomorphie fielen, eine gewisse Verwandtschaft.[1] ROTH fand, daß in Benzolderivaten bei Substitution eines Wasserstoffatoms h Cl, Br gewisse regelmäßige Änderungen der Kristallformen erfolgen. HJORTDAHL hatte jene Erscheinungen der geringeren Verwandtschaft als elle Isomorphie bezeichnet, während P. GROTH dafür den Namen der Morpho- ie schuf. Er[2] bezeichnete damit die gesetzmäßige Änderung einer Kristall- durch den Wasserstoff substituierenden Eintritt eines neuen Atoms oder Atomgruppe, wobei die Art und Größe der Deformation von der Natur des etenden Atoms und der Stellung des substituierten H-Atoms und der Größe chemischen Moleküls abhängt. Der Begriff Morphotropie hat aber seither e Veränderungen erlitten und ist sehr verallgemeinert worden. A. ARZRUNI iert sie als jede Änderung, die durch partielle Substitution im Molekül ch Umlagerung, Polymerisation oder durch Addition bei einer gegebenen Kristall- hervorgebracht wird. Die eigentliche Morphotropie im P. GROTHschen Sinne mehr für organische Körper von Wichtigkeit.

R. BRAUNS unterscheidet zwischen symmorphen Körpern und isomorphen: tere sind solche Körper, die nach Form und Zusammensetzung entfernter ver- dt sind und daher nicht mehr die Eigenschaft besitzen, Mischkristalle zu len, in denen die physikalischen Eigenschaften Funktionen der chemischen ammensetzung sind, wie die isomorphen. Bei diesen tritt die Ähnlichkeit in m, Habitus, Kristallwinkeln, nicht aber in dem Symmetriegrad hervor,[3] tunter fehlt ihnen die größere chemische Ähnlichkeit.

G. LINCK hat sich ebenfalls mit den morphotropen Körpern beschäftigt d sagt:

»Der Kristall mit seinen physikalischen, ja bis zu einem gewissen Grade ch mit seinen chemischen Eigenschaften ist vorzugsweise das Resultat des achstums unter verschiedenen Bedingungen.«[4] G. LINCK definiert daher die rphotropen Körper als chemisch verschiedene Stoffe mit ähnlichen morpho- gischen und physikalischen Eigenschaften.

Es würde sich jedenfalls empfehlen, die zwei jetzt in der Morphotropie tergebrachten Klassen, nämlich solche, welche mehr der G. LINCKschen Definition tsprechen und solche, welche bei sonst großer chemischer und teilweiser morpho- gischer Ähnlichkeit in verschiedenen Kristallklassen vorkommen und keine schkristalle bilden, zu trennen. J. W. RETGERS machte darauf aufmerksam, daß

---

1 Siehe die Literatur bei A. ARZRUNI, l. c., p. 229. — 2 Pogg. Ann. 1870, 141. — . BRAUNS l. c., p. 218. — 4 Z. f. phys. Chem. XIX, p. 195.

bei morphotropen Verbindungen im Gegensatz zu isomorphen eine sprungw Änderung der Eigenschaften vorliegt.

Mit der chemischen Zusammensetzung ändern sich die Verwandtsch grade, nach R. BRAUNS ist Morphotropie eine weit verbreitete Erscheinung Isomorphismus und Symmorphismus wären Spezialfälle der Morphotropie. andere Auffassung der Morphotropie tritt uns in den Bemerkungen A. ARZRU entgegen.

»Den Übertreibungen auf dem Gebiete des Isomorphismus und den strebungen, den Begriff desselben zu erweitern, konnte durch gewissenh Forschungen und Präzisierung der Begriffe zuletzt Halt geboten werden. der Morphotropie, welche sich mit viel entfernteren Ähnlichkeiten und vageren Vergleichen begnügt, fehlt es vorläufig an einem Kriterium, um bestim Grenzen einzuhalten, und es bleibt immer noch der Willkür Tür und Tor offen.

Richtig wäre es, die Morphotropie genauer zu präzisieren, was bisher nich geschehen ist.

Es ist nun gegenwärtig in der Mineralogie das Bestreben ersichtlich, den Ausdruck »Isomorphie« möglichst zu präzisieren und enge zu fassen und wegen geringfügiger Unterschiede, wie bei den Plagioklasen oder bei der Göth gruppe solche früher für isomorphe Körper gehaltene nunmehr als »morphotrope zu bezeichnen. Dadurch wird zwar der Begriff der Isomorphie ein enger, dafü der der Morphotropie ein sehr trüber, es ist aber fraglich, ob dieser Vorteil so groß ist, um dem auftretenden Übelstande das Gleichgewicht zu halten, daß die doch einander nahestehenden Gruppen des Mineralreiches nunmehr zerrissen werden. Ich glaube, es würde sich mehr empfehlen, mit W. NERNST[2] verschieden Grade der Isomorphie zu unterscheiden, vor allem sollten Körper wie die Plagio klase, welche Mischkristalle bilden, nicht unter die morphotropen gerechnet werden, wie dies A. ARZRUNI tut.

Nur isomorphe und isodimorphe Körper bilden Mischkristalle, die der massen isomorphen sind anomale Mischkristalle, die nur unter besonderen, neuen Be dingungen in den Bereich der Phasenlehre gebracht werden können. Es schein wünschenswert, den allmählich zu einem vagen gewordenen Begriff der Morpho tropie mehr zu präzisieren. Im Mineralreich gehören manche als morphotrop Verbindungen gekennzeichnete Körper eher zu den isomorphen, alsdann sind abe die jetzt als morphotrope bezeichneten in zwei Klassen zu trennen, wovon die erste mit dem Ausdrucke symmorphe[3] ungefähr im Sinne von R. BRAUNS zu bezeichnen und von den eigentlichen morphotropen zu trennen wäre. Bezüglich mancher ist es allerdings schwer zu sagen, ob sie isomorph oder nur symmorph wären, da im Mineralreich die Mischbarkeit schwer festzustellen ist. Der Unter schied beider ist nur ein gradueller.

1. Eine erste Gruppe muß vielleicht eher zu den isomorphen zu rechnen sein, und wäre meiner Ansicht nach unbedingt aus den morphotropen auszuscheiden Hierzu gehört die Goethitgruppe, die chemisch sehr große Analogie zeigt, gleiche Kristallhabitus und gleiche Spaltbarkeit besitzt, aber im Prismenwinkel sich meh unterscheidet, als dies sonst bei isomorphen zutrifft.

Diaspor	$H_2Al_2O_4$	$a:b:c = 0{,}9372 : 1 : 0{,}6039$	Prismenwinkel	$= 86^0 17$
Goethit	$H_2Fe_2O_4$	$a:b:c = 0{,}9185 : 1 : 0{,}6068$	„	$= 85^0 8$
Manganit	$H_2Mn_2O_4$	$a:b:c = 0{,}8441 : 1 : 0{,}5448$	„	$= 80^0 20.$

Der Manganit zeigt daher eine größere Abweichung als das sonst bei isomorphe Körpern der Fall ist. Hierher gehören vielleicht auch Forsterit Mg_2SiO_4 un

1 l. c., p. 231. — 2 Theoret. Chemie, IV. Aufl., p. 184. — 3 W. MUTHMANN hat d Ausdruck symmorph zuerst angewandt, aber in anderem Sinne wie R. BRAUNS oder ich, wendet ihn auf massenisomorphe Körper oder auf anomale Mischungen an. Z. f. Krist. 19, 36

ticellit $CaMgSiO_4$, beide rhombisch, diese sind nach R. BRAUNS symmorph.

2. Als *symmorphe* will ich solche Körper bezeichnen, welche bei größerer nischer Analogie geringere kristallographische Übereinstimmung zeigen oder bei ler Übereinstimmung in den Winkeln, Spaltbarkeit, optischen Eigenschaften h verschiedenen Kristallklassen angehören. Sie bilden keine Mischkristalle.

Zu diesen symmorphen gehören Sassolin, $B(OH)_3$ triklin und $Al(OH)_3$ Hydrart, monoklin, ebenso gehören hiezu KCl, Sylvin, plagiëdrisch-regulär und NaCl nsalz regulär-holoëdrisch, das sind verwandte Körper, die aber verschiedenen ımetriegrad haben und daher nicht zu den streng isomorphen zu rechnen sind; :he bilden keine Mischkristalle, auch wenn die Löslichkeit wenig verschieden ist.

Bei den Haloidsalzen einwertiger Metalle bilden KCl und NaCl keine chkristalle, während KCl und NH_4Cl eine sehr große Lücke in der Mischungsıe zeigen.

Isomorph sind: NaCl, AgCl, AgBr, AgI, ebenso KCl, KBr, NH_4Cl, NH_4Br. :h B. GOSSNER[1] wäre NH_4Cl vielleicht dimorph, was J. W. RETGERS bestritten hatte.

Hierher gehören dann noch $CaCO_3$ (Calcit) und $MgCO_3$ und deren Doppel: der Dolomit,[2] ferner in der Pyroxengruppe Enstatit, Wollastonit, Diopsid, ›nso sind die Sulfate K_2SO_4 (pseudohexagonal, eigentlich rhombisch), und $SO_4 \cdot Na_2SO_4$ (hexagonal) symmorph.

3. Zu den wirklich morphotropen Körpern gehören Körper mit entıter chemischer Verwandtschaft und auch größeren kristallographischen Unterieden.

Eine wirklich morphotrope Reihe im Sinne P. GROTHS besteht aus folgenı Körpern, bei denen die Unterschiede im Achsenverhältnis größer sind als isomorphen[3]

Chrysoberyll	$BeAl_2O_4$
Göthitgruppe	$H_2R^{III}_2O_4$
Ludwigit	Mg_3OFeBO_4

ı den Silikaten der Olivingruppe Ca_2SiO_4, Fe_2SiO_4, Mn_2SiO_4, dann dem dinen pseudohexagonalen Trimerit $MnBeSiO_4$, dem hexag.-rhomb.-tetartoëdchen Phenakit (Be_2SiO_4) und Dioptas und dem Willemit (Zn_2SiO_4).

F. RINNE[4] vergleicht die Kristallform der Metalle mit der ihrer Oxyde-, lfide-, Hydroxyde- und Halogenverbindungen und findet zwischen ihnen nahe)ereinstimmung, man könnte daher die vielen Formen auf geringe Typen zurückıren; dieses Wiederkehren der Typen der Kristallformen hat F. RINNE Isotypie nannt. Seine Anschauung wird jedoch von J. W. RETGERS[5] bekämpft.

Immerhin ergeben sich aus der Zusammenstellung F. RINNES[6] wertvolle Be:hungen, namentlich für den Vergleich zwischen morphologischen Eigenschaften d chemischem Bestand; für eine Gruppe von Oxyden und Sulfiden hatte er hon früher auf Beziehungen hingewiesen.[7] Die Reihe des Antimonglanzes As_2S_3, $_2S_3$, Bi_2S_3 möchte ich wohl als eine isomorphe bezeichnen, sie hat aber ›rphotrope Beziehungen mit As_2O_3, Sb_2O_3; um eine Ähnlichkeit der Achsenrhältnisse über die Reihen zu erhalten, muß man die Achsen a und c mit 3 ıltiplizieren und das Verhältnis $3a:b:3c$ mit dem $a:b:c$ der Sulfide vergleichen, gegen steht Bi_2O_3 dem Bi_2S_3 noch näher. Die Spaltbarkeit ist bei allen analog.

Sb_2O_3	rhombisch	$3a:b:3c$	$= 1,1741:1:1,0100$
Sb_2S_3	„	$a:b:c$	$= 0,9926:1:1,0179$
Bi_2O_3	„	$a:b:c$	$= 0,8165:1:1,0640$
Bi_2S_3	„	$a:b:c$	$= 0,9680:1:0,9850$
As_2O_3	monoklin	$3a:b:3c$	$= 1,2120:1:1,0335$
As_2S_3	rhombisch	$a:b:c$	$= 0,9240:1:1,0524$

[1] B. GOSSNER, Z. f. Krist. **38**, 110. — [2] Falls man ihn nicht in die Gruppe 1 einreihen will. [3] W. C. BRÖGGER, Z. f. Krist. 1890, **18**, 377. — [4] N. J. f. Min. 1894, I, 1. — [5] Z. f. phys. m. XV. 579. — [6] Z. d. d. geol. Ges. 1890, 62. — [7] Vergl. M. BAUER, Mineralogie, p. 449.

Ebenso ist ZnO mit ZnS verwandt und auch mit CdS, welches wieder ZnS isomorph ist; man muß, um die Ähnlichkeit von ZnO mit ZnS hervorheben, das Achsenverhältnis $a:\frac{1}{2}c$ nehmen, welches dann mit dem Verhältnis der beiden übrigen gut übereinstimmt.

Nach A. Hamberg ist die Hämatitgruppe Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3, Ti_2O_3 bis rhomb. von der tetartoëdrischen Ilmenitgruppe zu trennen, zu letzteren gehört Pyrophanit $MnTiO_3$, dann das hexagonale Kalksilikat $CaSiO_3$, vielleicht auch der Braunit $Mn(MnSi)O_3$ und der Katapleït.

A. Arzruni rechnet wohl mit Unrecht, wie erwähnt, Anorthit und Albit zu den morphotropen Verbindungen. Als morphotrope Reihe betrachten W. Brögger und H. Bäckström die Mineralien der Helvingruppe, die Granate und Glieder der Sodalithgruppe, A. Arzruni den Meionit $Ca_4Al_6Si_6O_{25}$ und den Marialith $Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$, die G. Tschermak[1] mit Recht als isomorphe betrachtet.[2]

In der Glimmer- und Chloritgruppe kommen alle möglichen Verwandtschaftsgrade vor, z. B. ist das Achsenverhältnis zwischen beiden, wenn man letztere auf ein nahezu rechtwinkliges Achsenkreuz (90° 20), wie es G. Tschermak tut, bezieht, folgendes:

Biotit	$a:b:c = 0{,}5774:1:1{,}6452$	$\beta = 90^0$
Klinochlor	$a:b:c = 0{,}5774:1:2{,}2271$	$\beta = 90^0 20'$.

Die c-Achsen verhalten sich wie $3:4$.

Die chemische Ähnlichkeit hat R. Brauns[3] anschaulich gemacht. In den beiden Gruppen kommen sowohl isomorphe als auch symmorphe und entferner verwandte Verbindungen vor; manchmal ist die chemische Ähnlichkeit keine sehr prägnante, aber wo Mischkristalle vorkommen, möchte ich solche zu den isomorphen rechnen. Die beiden Gruppen stehen aber im allgemeinen zueinander im Verhältnis der Morphotropie. Es entwickelt sich ein Übergang von streng isomorphen zu weniger isomorphen.

Demnach wären die so enger zu fassenden morphotropen Körper solche, welche größere ähnliche morphologische und physikalische Eigenschaften haben, aber chemisch nicht streng analog sind. Es entspricht dann der Begriff der Morphotropie mehr dem ursprünglichen.[4]

Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung.

Weitere Studien an isomorphen sowohl wie an weiter entfernten Körpern zeigen uns wichtige Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften und den Atomgewichten ihrer Metalle. Von großem Werte sind insbesondere die Arbeiten von A. E. Tutton. Beschäftigen wir uns zuerst mit den isomorphen Körpern, so kommen insbesondere die optischen Eigenschaften in Betracht, weniger Spaltbarkeit, Härte, thermische Eigenschaften.

Die Spaltbarkeit ist in den meisten Fällen die gleiche, es gibt aber auch manche Ausnahmen. Nur bei regulären Kristallen wird oft dieselbe Spaltbarkeit als Erfordernis bezeichnet, was auch meistens zutreffend ist; seltene Ausnahmen existieren aber auch hierin, wie z. B. bei AgCl und NaCl, die verschiedene Spaltbarkeit zeigen. Daß andererseits dieselbe Spaltbarkeit nicht die Isomorphie beweist, braucht nicht näher ausgeführt zu werden.

---

1 W. Akad. Sitz.-Ber. 1883, **88**, 1142. — 2 Vergl. auch Th. Hiortdahl, Z. f. Krist. **12**, 411. — 3 Chem. Min., p. 221. — 4 S. Surawicz ist der Ansicht, daß Verbindungen, welche sowohl in wasserfreiem, als auch in wasserhaltigem Zustande vorkommen können, einen Zusammenhang auch bezüglich der Symmetrie ihrer Kristalle aufweisen, insofern, als durch Hydratbildung die Symmetrie vermindert wird; durch Entwässerung wird die Symmetrie erhöht. Bei vielen Substanzen schein dies aber doch nicht zu stimmen. (Ber. chem. Ges. **27**, 1894, 1306.)

Eine Zusammenstellung der optischen Eigenschaften, wie überhaupt sämt-r physikalischen Eigenschaften, gab A. Arzruni, sowohl in bezug auf Charakter Doppelbrechung, als auch auf Größe der Brechungsquotienten, Refraktions-valente. Auf die Abhängigkeit der Brechungsexponenten von dem Molekular-icht hat Ch. Soret[1] in der Alaungruppe aufmerksam gemacht.

Bezüglich der thermischen Eigenschaften finden wir bei manchen iso-phen Gruppen eine gewisse Übereinstimmung, welche V. v. Lang, E. Jannetaz F. Pfaff[2] konstatiert haben.

Auch bezüglich der Härte isomorpher Reihen sind Beziehungen gefunden den und haben sich A. Schrauf[3] und F. Pfaff[4] damit beschäftigt; ersterer l, daß für Reihen isomorpher Substanzen die Härte dem spezifischen Volum gekehrt proportional ist.

A.. E. Tutton[5] hat durch genaue Untersuchungen der Kalium-, Rubidium-, ium-Sulfate und Selenate vom Typus $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ einen wichtigen Schritt der Erkenntnis der Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und mischer Zusammensetzung gemacht, insbesondere hat er zuerst den Einfluß Atomgewichtes auf die optischen Konstanten studiert.

Sowohl die kristallographischen Eigenschaften als auch die optischen, dann Dichte, das Molekularvolumen, die Löslichkeit sind hier Funktionen des mgewichts.

Eine Zunahme des Atomgewichts des Alkalimetalls R wird von einer Zu-me des Refraktionsvermögens des Kristalls begleitet und die Refraktions-ahme wird relativ größer, wenn das Atomgewicht steigt.

Was die spezifischen und molekularen optischen Konstanten anbelangt, so den die Ersetzungen von K durch Rb und von Rb durch Cs von einer Ver-nderung der spezifischen Refraktion und Dispersion begleitet, deren Betrag eimal so groß ist, wenn die erste Veränderung, als wenn die letztere Ver-schung eintritt. Der Einfluß des zweiten Metalls M ist in bezug auf die ränderungen der molekularen optischen Konstanten nur gering im Verhalten zu njenigen von R. Als Schlußergebnis gibt A. E. Tutton folgenden Satz:

Das Alkalimetall übt vorherrschenden Einfluß auf den Charakter der Kristalle r genannten Salze aus und die genannten kristallographischen Eigenschaften r dasselbe zweite Metall M enthaltenden Salze sind in jeder derartigen Gruppe r Reihe Funktionen des Atomgewichts des betreffenden Alkalimetalls. Bei den alium-, Rubidium- und Calciumsalzen der monosymmetrischen Reihe von oppelsulfaten $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ nimmt das spezifische Gewicht von einem proximativ konstanten Betrage aus für jede der beiden Ersetzungen in der nzen Reihe zu, wenn K durch Rb und letzteres durch Cs ersetzt wird. Die nahme des Molekularvolumens tritt ein, wenn K durch Rb und dieses durch s ersetzt wird.

Der Wert des Molekularvolumens ist in erster Linie eine Funktion des lkalimetalls R, Ersetzung des zweiten Metalls M ist von einer relativ geringen olumenänderung begleitet. Eine Vergleichung der topischen Achsenverhältnisse, elche durch Verbindung der morphologischen Achsenverhältnisse (vergl. p. 94) it den Molekularvolumen erhalten werden, zeigt, daß die Ersetzung des K durch b oder von Rb durch Cs von einer beträchtlichen Zunahme der gegenseitigen ntfernungen der Zentren der Struktureinheiten oder von Gruppen solcher Ein-eiten längs jeder der Achsenrichtungen begleitet werden. Die topischen Achsen-erhältnisse irgend eines Rubidiumsalzes der Reihe liegen in der Mitte zwischen enjenigen der dasselbe zweite Metall enthaltenden Kalium- und Calciumsalze."

1 Arch. sciences phys. et natur. Genève 1884, **12**, 553. — 2 Siehe die Literatur bei Arzruni, p. 152. — 3 Phys. Min. 1868, II, 69. — 4 Sitz.-Ber. bayr. Akad. 1884, 255. — A. E. Tutton, Zeitschrift f. Krist. Bd. **24**; **27**, 1896, 252 und 113, 266; **29**, 1897, 63. — Z. f. Krist. **27**, p. 216.

Weitere ähnliche Verhältnisse findet er bezüglich der optischen schaften: die Brechungsexponenten des Rb-Salzes liegen zwischen dei der dasselbe zweite Metall enthaltenden K- und Cs-salze.[1] Er findet daß die Eigenschaften der von ihm untersuchten Kristalle isomorpher Sa Funktionen des Atomgewichtes der untereinander vertauschbaren und de Gruppe des periodischen Systems angehörigen Elemente sind, welche die hei den Bestandteile der Reihe bilden.

A. E. TUTTON kommt zu folgendem Schluß:[2]

Die Eigenschaften der Kristalle von isomorphen Salzreihe Funktionen des Atomgewichtes der untereinander vertauschbare selben Familiengruppe angehörigen Elemente, welche die Reihe l

Eutropie.

Unter eutropischen Reihen versteht G. LINCK[3] solche Reihen kristallisierter Substanzen, welche sich nur dadurch unterscheiden, daß ein anderes der nach dem periodischen System ähnlichen Ele enthalten. Werden solche Reihen nach steigendem Molekular- oder gewicht angeordnet, so bleiben die Reihen nach allen Eigenschaften des l bestehen.

Die geometrischen sowie die physikalischen Eigenschaften der l stehen in direkter Beziehung zu dem Atom- bezw. Molekulargewicht der kristallisierten Verbindung enthaltenen Elemente bezw. Gruppen.

Indem G. LINCK die Körper nach dem periodischen System der E ordnet, kommt er zu dem Resultate, daß analog kristallisierte Element Reihe oder Verbindungen, in denen ein gleichbleibender Rest je mit andern Elemente einer Horizontalreihe des D. MENDELEJEFFschen S verbunden ist, nach dem Atom- resp. Molekulargewicht angeordnet, nach ihren Eigenschaften qualitativ und quantitativ die gleiche Reihe b

G. LINCK konstatierte eine gesetzmäßige Änderung der morpholo und physikalischen Eigenschaften derart, daß die betreffenden Konsta gleicher Weise katamer sich anordnen, wie die Atomgewichte der in a Verbindungen wechselnden Elemente, daß also jene Konstanten direkt v Atomgewichte der Elemente abhängig sind.[4]

G. LINCK[5] kommt später zu folgenden Resultaten:

1. Die wirklichen Volumina der verschiedenen chemischen Verbin wenn sie in äquivalenten Kristallen ausgebildet sind, stehen in einem ei Verhältnisse.

2. Die Gewichte dieser äquivalenten Volumina stehen in demselb hältnisse zueinander wie die Molekulargewichte.

3. Die Volumina steigen innerhalb einer eutropischen Reihe mit den kular- bezw. Atomgewichte.

4. Die Gewichte äquivalenter Volumina steigen stets mit steigendem gewichte.

5. Die nicht eutropischen, aber isomorphen Körper stehen nach Kristallvolumen bezw. nach ihrem wirklichen Volumen in einem sehr ei Verhältnisse.

6. Zahlreiche Kristalle, welche man bisher für eutropisch oder is hielt, sind es nicht, da sie wahrscheinlich ein der Atomzahl nach vers großes Molekulargewicht besitzen.

W. ORTLOFF[6] hat sämtliche Eigenschaften aller isomorphen Verbin

---

1 Vergl. weiter die Arbeiten G. LINCKs und seiner Schüler unter Eutropie. - Krist. **29**, p. 127. — 3 Z. f. phys. Chem. XIX, 193, 1896. — 4 Z. f. Krist. **27**, p. 280, 5 Z. f. Krist. **26**, 1896, p. 296. — 6 Z. f. phys. Chem. XIX, p. 200.

im periodischen System sich folgenden Elemente Ba, Mg, Zn, Cd, Hg zumengestellt und geprüft, wobei sich ergab, daß für diese Elemente und ihre logen Verbindungen Eutropie vorliegt. Jene eutropischen Reihen zeigen mit ehmendem Molekulargewichte ein Wachsen der Brechungsquotienten, des ifischen Gewichtes, des Molekularvolumens und der Refraktionsäquivalente, gegen eine Abnahme der Härte und der spezifischen Wärme. Die eutropischen ihen der Metalle Fe, Co, Ni zeigen mit zunehmendem Molekulargewichte ein achsen der Brechungsquotienten und des spezifischen Gewichtes, dagegen eine nahme des Molekularvolumens, der Refraktionsäquivalente und der Härte. Für e hexagonalen Reihen findet mit Vergrößerung des Molekulargewichtes eine Abhme der c-Achse statt; die monoklinen Reihen lassen eine Abnahme der und eine Zunahme der c-Achse erkennen, während der Winkel β und der inkel der optischen Orientierung abnimmt; bezüglich der ersten Reihe hat indeß Linck später[1] Mg und Be aus der ersten eutropischen Reihe entfernt.

A. Eppler[2] bestätigte die von G. Linck gefundenen Gesetze in der Calciumrontium-Baryum-Reihe.

Kapitel VII.

Zusammenhang zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung.

Im vorhergehenden wurden Beziehungen zwischen der chemischen Zusammentzung und den kristallographischen Eigenschaften gefunden; die Beziehungen eten namentlich bei Anwendung der topischen Achsenverhältnisse hervor (p. 94).

Einen direkten Versuch, aus der chemischen Zusammensetzung auch die ristallform in gewissen Fällen abzuleiten, sehen wir in dem G. Linckschen ationalitätsgesetz. Die Frage der Ableitung der Kristallform aus der Lagerung er Atome ist schon frühzeitig begonnen worden; A. Schrauf[3] versuchte durch uweisung bestimmter axialer Lagen an die Atome die kristallographische Grundorm abzuleiten, aber seine Berechnungen fußten auf falschen Annahmen.

Das Lincksche Rationalitätsgesetz.

Nach G. Linck stehen die Quotienten $\frac{K\,V \times D}{M}$ bei eutropischen und somorphen Substanzen in rationalem Verhältnis.

$K\,V$ ist das Kristallvolumen, d. h. das Produkt ihrer Parameterlängen bei echtwinkeligen Koordinaten, während bei schiefwinkeligen der Eckensinus herangezogen wird.

D ist das spezifische Gewicht, M das Molekulargewicht. Bei regulären Kristallen ist das Kristallvolumen $= 1$, dann wird der obige Ausdruck zu $\frac{D}{M}$.

Um das Volumen des kleinsten Kristalls zu berechnen, nimmt G. Linck n, daß seine Form ein Polyeder sei mit Flächen, die dem Gesetz der rationalen Parameter genügen. Er benützt statt dessen das A. Schraufsche Ellipsoid,[4] dessen Inhalt dem Volum der Grundform proportional ist; dieses ist bei rechtwinkligen Achsen $^4/_3\,\pi\,abc$, welche Formel für reguläre, tetragonale, hexagonale, rhombische vereinfacht wird. Die Kristallvolume müssen bei eutropischen Kristallen

---

[1] Z. f. Kristall. **26**, p. 280, 1896. — [2] Ibid. **30**, 1898, p. 118. — [3] Physikal. Mineral. Wien 1868; vergl. A. Arzruni, l. c., p. 316. — [4] Physikal. Mineral. Wien 1868, 197.

eine mit steigendem Atom- oder Molekulargewicht sich verkleinernde oder größernde Reihe bilden.[1]

Bei eutropen Reihen stehen die Quotienten aus $KV \times D$ durch i einfachem rationalen Verhältnis. Da bei polymorphen Substanzen die Molek gewichte in einfachem Verhältnis stehen, so werden die Produkte $KV \times D$ einfachem rationalen Verhältnis stehen; G. LINCK gibt dafür eine große An von Berechnungen, z. B. bei den drei Formen des Titansäureanhydrids

		Achsenverhältnis	KV	D	$D \cdot KV$	Verh nis
Anatas	tetragonal	$a : c = 1 : 1{,}777$	1,777	3 · 84	6,824	5
Brookit	rhombisch	$a : b : c = 0{,}5941 : 1 : 1{,}222$	0,667	4 · 065	2,7101	2
Rutil	tetragonal	$a : c = 1 : 0{,}644$	0,644	4 · 239	2,7299	2

Man kann dann für Rutil aus dem spezif. Gewicht und dem Kristallsyste die Länge der Achse c aus dem Werte $D \cdot KV$ des Brookit resp. Anatas berechne

$$KV_{Br} \times D_{Br} = n \cdot KV_R \cdot D_R$$

$$n\,KV_R = \frac{KV_{Br} \times D_{Br}}{D_R}$$

$$\text{da } c_R = KV_R, \text{ so ist } n \times c_R = \frac{0 \cdot 667 \times 4 \cdot 065}{4 \cdot 239} = 0{,}6393.$$

Nach W. MUTHMANN haben die G. LINCKschen Berechnungen keinen Wert indem sie in abwechselndem Multiplizieren und Dividieren mit denselben Zahle bestehen, gegen diese Auffassung wendet sich nochmals G. LINCK.[2]

Gegen die Anwendung dieser Rechnungen G. LINCKS wendet sich auch al Referent der Zeitschrift für physikalische Chemie W. OSTWALD.[3] »Einmal wähl G. LINCK in dem Ausdruck für das Kristallvolum $^4/_3 \pi abc$ willkürlich eine der Achsen a, b oder c als Einheit, und zweitens ist die Wahl des rationalen Faktors gleichfalls willkürlich. Mit zwei Freiheiten solcher Art wird es im all gemeinen nicht schwer fallen, ähnliche Übereinstimmungen auch an beliebig anderem Zahlenmaterial zu erzielen. Bekanntlich sind solche Betrachtungen mit freier Wahl rationaler Faktoren gerade im Gebiet der Molekular-volume vielfach angestellt worden, und es ist keinem der betreffenden Autoren schwer gefallen, die erwarteten Beziehungen rechnerisch nachzuweisen.«

A. SPROCKHOFF[4] untersuchte die Salze CsCl, KCl, KBr, RbCl, RbBr und die entsprechenden Jodide, welche gyroëdrisch hemiëdrisch regulär kristallisieren. Bildet man die G. LINCKschen Quotienten, die hier $\frac{D}{M}$ sind, so erhält man rationale Zahlen. Die Salze KCl, KBr, RbCl, RbBr sind eutropisch, die Jodide und die Caesium-salze sind mit den übrigen Gliedern, zu denen sie gehören, homöomorph. Die Molekularrefraktion steht wahrscheinlich in einfachen Beziehungen zur Molekular-größe der Kristalle.

---

1 E. SOMMERFELDT bemerkt bezüglich des Ausdrucks Kristallvolum, daß es nicht die Eigenschaft besitzt, vom Koordinatensystem unabhängig zu sein; die Definition ist von vornherein auf solche Koordinatensysteme zugeschnitten, welche den Flächen des zu betrachtenden Kristalls rationale Indices verleihen, er kommt zu dem Satze: »Ist das Punktgitter für eine kristallisierte Phase bekannt, so kann das Kristallvolumen als unabhängig von den kristallographischen Achsenelementen betrachtet werden, falls nur solche Vektoren als proportional den Achseneinheiten gewählt werden dürfen, welche zwei Nachbarpunkte des Gitters verbinden.« Centralblatt f. Min. 1902, 639; vergl. A. JOHNSEN, ibidem, p. 591. — 2 Berl. Ber. 33; vergl. N. J. f. Min. 1902, I, 41. — 3 Z. f. phys. Chem. XXII, p. 139. — 4 N. J. f. Min., Bl. Bd. 18, p. 153, 1902.

J. BEHR[1] hat die Salze von Ca, Sr, Ba, Pb untersucht, wobei sich das Re- t ergab, daß die Brechungsquotienten der Nitrate des Sr und Ba und der ıonate von Ca und Sr in umgekehrter Richtung wie die Molekulargewichte die spezifischen Gewichte fallen. Der Quotient des Pb-Salzes steht zu denen analogen Ca-, Sr-, Ba-Salzes in einfachem rationalen Verhältnis.

Hier muß noch auf eine Gesetzmäßigkeit aufmerksam gemacht werden, die s-BALLOT[2] gefunden hat, nach welcher die meisten einfachen Körper im lären oder hexagonalen System kristallisieren, der größeren Symmetrie im ekül entspricht die größere der Kristallform. J. W. RETGERS sucht darin eine etzmäßigkeit, nämlich die der kristallochemischen Einfachheit.

Während F. RINNE[3] eine bestimmte Winkelgemeinschaft für die chemisch ıchen hexagonalen Körper vermutet und drei nahe verwandte Typen, den nesiumtypus, Arsentypus und Quarztypus unterscheidet und weiter glaubt, daß der chemischen Zusammensetzung dieser Körper mit einiger Wahrscheinlich- nicht nur auf ihr Kristallsystem, sondern auch auf Form und Winkel inner- des Systems geschlossen werden könne, bezweifelt J. W. RETGERS, daß he Gesetzmäßigkeiten existieren und glaubt eher an Zufälligkeiten.

ɛziehungen zwischen der Lagerung der Atome im Molekül und der Kristallform.

Für gewisse Kristalle ist eine Beziehung zwischen Form und chemischer ımmensetzung darin erkannt worden, daß diese Verbindungen, nämlich die lenstoffverbindungen welche in Lösung die Polarisationsebene drehen, ein nmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Die Moleküle dieser Substanzen sen bestimmte Asymmetrie besitzen. F. BECKE kommt zu dem Resultat, daß sch-aktive Substanzen nur in solchen Abteilungen der Kristallsysteme kristalli- ɜn, denen weder ein Symmetriezentrum noch eine Symmetrieebene zukommt.[4]

Es ist nun versucht worden, auch bei anderen Substanzen in der stereo- mischen Formel einer Verbindung die Symmetrie ihrer Kristallform zum Aus- ck zu bringen.

Versuche wurden von A. SCHRAUF, R. SCHARIZER, A. FOCK und F. J. WIIK[5] ıacht. Ein Einblick in die Beziehungen zwischen Kristallform und dem Bau des mischen Moleküls wird sich erst ergeben, wenn die organischen Substanzen bezug auf ihre kristallographischen Eigenschaften genauer studiert sein werden.

F. BECKE[6] macht darauf aufmerksam, daß der icit und Magnesit rhomboedrisch-hemiëdrisch, da- ;en Ankerit (CaC_2O_6Fe) und Dolomit CaC_2O_6Mg ımboedrisch-tetartoëdrisch sind, die ersteren Mole- le CaC_2O_6Ca und MgC_2O_6Mg notwendigerweise e Symmetrieebene mehr als die letzteren haben ıssen. Die Orientierung der Moleküle kann man h nach folgendem Schema denken: in den rhom- ëdrisch-tetartoëdrischen Kristallen wechseln die un- ichen Metallatome in den oberen und unteren nkten regelmäßig, wobei die ungleichen Hälften r Moleküle durch Schraffierung unterschieden sind. g. 31.)

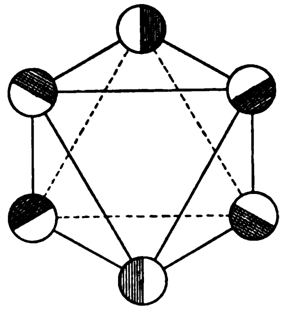


Fig. 31.
Orientierung der Moleküle in Calcit und Dolomit (nach F. BECKE).

Ähnliches nimmt F. BECKE bei Eisenglanz Fe_2O_3 ımboëdrisch und bei Titaneisenerz $FeTiO_3$ tetar- drisch an, die Anwesenheit zweier verschiedener

---

[1] N. J. f. Min. 1903, I, 156. [2] Z. f. phys. Chem. XIV, 548, 1894. — [3] ibid. XVI, 1895, ;29. — [4] Tsch. Min. petr. Mitt. X, 468. — [5] Z. f. Krystall. 23, 1894. — [6] Tsch. Min.-petr. . Bd. 11, 1890, p. 257.

Metallatome kann in letzterem Falle eine Symmetrieebene aufheben, die bei dem ersten Molekül vorhanden ist.

Nach L. PASTEUR kann ein aus nichtsymmetrischen gleichartigen Molekülen aufgebautes Ganze niemals Symmetrie aufweisen.

Eine symmetrische Molekülgruppierung kann aber zu einem unsymmetrischen Ganzen führen. L. SOHNCKE hat dies bei Quarz entwickelt. Auch kann die Symmetrie des Moleküls durch Anordnung im Kristall gehoben werden.[1]

Beziehungen zwischen dem pyroelektrischen, chemischen und geometrischen Verhalten der Kristalle fand J. BECKENKAMP[2] aus den Ätzfiguren von Aragonit $CaCO_3$ und Baryt $BaSO_4$; die Entstehung der elektrischen Pole ist auf den chemischen Bau des Moleküls zurückzuführen (siehe auch Kap. 19 Löslichkeit der Kristalle).

Topische Achsenverhältnisse. — Zum Vergleiche der chemischen und kristallographischen Eigenschaften eignen sich besonders die von W. MUTHMANN[3] und F. BECKE (Anz. K. Ak. Wien 1893) eingeführten Topischen Parameter, welche die relativen Entfernungen der Moleküle geben und aus den räumlichen Verhältnissen der Substanz abgeleitet sind und durch Kombination der kristallographischen Parameter mit dem Molekülvolum erhalten werden. Wenn man davon ausgeht, daß die Volumina der Elementarparallelepipeda sich wie die Molekularvolumina verhalten und man ferner das Volum jener Raumeinheit gleich dem Molekularvolum setzt, so wird daraus die Länge der Kanten jenes Elementarparallelepipeds berechnet, unter der Annahme, daß diese den Kristallachsen proportional sind.

Die Einheit, auf welche sich die Maße dieser topischen Achsen beziehen, ist die Länge einer Kante des kubischen Elementarparallelepipeds einer Substanz, deren Molekulargewicht gleich ihrem spezifischen Gewicht ist; für dieses ist das Molekularvolum = 1. Die Gestalt jener Einheiten ist nun von dem Raumgitter abhängig, daher in verschiedenen Systemen verschieden. Die Berechnung der topischen Achsenverhältnisse ist daher je nach diesen verschieden. (Die Ableitung s. in C. VIOLA, Kristallographie, p. 336 und P. GROTHS chemischer Kristallographie, p. 26; vergl. Nachtrag.)

W. MUTHMANN beschäftigt sich mit den topischen Achsenverhältnissen der Salze der Monokaliumphosphatreihe. Er kommt zu dem Resultat, daß der Abstand der Moleküle nach allen Richtungen im Kristall sich um fast genau denselben Teil seiner Länge vergrößert, wenn in den Salzen

$$KH_2PO_4 \quad NH_4H_2PO_4$$
$$KH_2AsO_4 \quad NH_4H_2AsO_4$$

das Phosphoratom durch ein Arsenatom ersetzt wird. Die Veränderung ist bei Kalium- und Ammoniumsalz fast die gleiche.

Wird im Kaliumsalz oder im Ammoniumphosphat P durch As ersetzt, so entfernen sich die Schwerpunkte der physikalischen Moleküle von einander im Kristall und zwar fast gleichmäßig nach allen Richtungen. Wird im Kaliumphosphat oder -Arseniat das Kaliumatom durch Ammonium ersetzt, so entfernen sich die Schwerpunkte der Kristallbausteine von einander, aber vorwiegend in der Richtung der Hauptachse. Daraus ist zu schließen, daß die Metallatome zum Säurerest in den Kristallen so gelegen ist, daß die Verbindungslinie beider der Hauptachse parallel geht. Das physikalische Molekul des Kaliumphosphates kann nur dann die verlangte Symmetrie besitzen, wenn es aus acht Molekülen besteht.

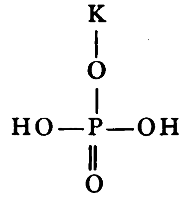
W. MUTHMANN schließt auf zwei Möglichkeiten der Lagerung der Atome.

---

1 BARLOW, Z. f. Krist. **29**, 1898, siehe auch VAN'T HOFF Vorlesungen II, 145. — 2 Ann. der Physik, N. F. **61**, 1897, 597. — 3 Z. f. Kryst. **22**, 1894, 525.

Jedenfalls müssen die acht Phosphor- resp. Arsenatome sich in die Mitte physikalischen Moleküle zusammendrängen; in der Richtung der Vertikalachse den sich die OK- resp. ONH_4-Gruppen, und das restierende O-Atom e die OH-Gruppen sind symmetrisch in der Hauptsymmetrieebene an die ome angelagert.

VAN'T HOFF[1] schließt aus den Daten W. MUTHMANNS, daß bei Annahme Konfiguration:



vertikale Linie der Hauptachse *c* entspricht, wie oben bemerkt wurde, und größerung bei K durch Eintritt von NH_4 die Hauptachse verlängert, während größerung bei P durch Eintritt von As allseitige Dimensionsveränderung zur e hat.

Bei Albit und Anorthit zeigen nach E. H. KRAUS und G. MEZ[2] zwei der schen Achsen regelmäßige Zunahme, die dritte Abnahme. Die Entfernung chen den Bausteinen des Kristalls sind in zwei Richtungen vergrößert, in der tten vermindert.

Auch bei der Seite 86 erwähnten Manganitreihe zeigen zwei Achsen Regelßigkeit, die dritte ändert sich nicht periodisch regelmäßig.

W. SOLLAS[3] beschäftigt sich mit der Lagerung der Atome einfacher Subzen, welche dem kubischen Systeme angehören. Er nimmt an, daß der kungsraum eines Atoms eine Kugel sei, und daß daher der Kristall ein tem von ungleichen sich berührenden Kugeln sei. Ferner macht er die ahme, daß binäre Verbindungen von hexaëdrischer Spaltbarkeit wie NaCl s vier Molekülen bestehen, die in ein Hexaëder eingeschrieben werden nen. Das Volum des Würfels verhält sich zu dem der eingeschlossenen geln wie 1,9099:1 wenn diese Kugeln gleich groß sind. Bei NaCl ist das lekularvolum 27,0002, die Seite des vier Moleküle enthaltenen Würfels $\sqrt[3]{4\times 27{,}0002} = 4\cdot 7623$; unter der H. KOPPschen Annahme, daß das Volum s kombinierten Metallatoms die Hälfte desjenigen des freien ist, erhält er für n Durchmesser der Natriumkugel 2,2721. Den Durchmesser des Chloratoms rechnet er zu 2,4954. Auf ähnliche Weise berechnet W. SOLLAS die Dimennen der Atome niederer Elemente teils aus den regulären Haloidsalzen, teils s Sulfiden und Oxyden.

Weiter behandelt W. SOLLAS[4] Körper vom Typus X_2Y wie Ag_2S, Cu_2O, ihr olekül ist nach ihm eine oktaëdrische Gruppe, bestehend aus vier kugelförmigen omen, deren Mittelpunkte in den Ecken eines Quadrats liegen und welche n zwei auf einer zur Ebene senkrechten Hauptachse befindlichen Atomen Y kleiner Entfernung von einander gehalten werden. Es sind drei Fälle der uppierung möglich, wovon zwei der regulären holoëdrischen Symmetrie entrechen, die letzte aber der gyroëdrisch-regulären. Ag_2S würde zu letzteren hören, ebenso Cu_2O. Der Flußspat CaF_2 gehört zum holoëdrischen Typus.

G. TSCHERMAK[5] weist an einer Reihe von Beispielen nach, daß in den infachsten Formeln von Verbindungen, die in einem der Systeme höherer Symmetrie

---

1 Vorlesungen II, 148, 1899. — 2 Z. f. Krist. **34**, 1901, 395. — 3 Journ. of the Min. c. London 1898, **12**, Nr. 55, 283. — 4 Proc. Roy. Soc. London 1902. **69**, 294; Z. f. Krist. **7**, 291. — 5 G. TSCHERMAK, Min.-petr. Mitt. XXII, 1903, 393.

kristallisieren, bisweilen eine Gliederung nach den Typen A_6B, A_4B, A_3 genommen werden kann.

Die Anlage zu einer bestimmten Symmetrieart ist manchmal schon i Struktur der chemischen Verbindung angedeutet, so bei $Sb(SAg)_3$, die als Pyr rhomboëdrisch hemimorph, als Feuerblende monoklin kristallisiert. In dem c schen Molekül werden drei gleiche, untereinander gleich geneigte Achse genommen, deren jede durch AgS angedeutet wäre, und solche würden auc genannten Symmetrie entsprechen. Es wäre aber noch ein zweiter Fall de bei welchem die drei Zweige AgS ungleich gelagert seien, jedoch einer m beiden andern gleiche Winkel bildend, was der monoklinen Symmetrie entsp

Außer dem Rotgültigerz (3 AgS) Sb könnten noch viele Verbindungen ausgebildet sein, z. B.

$$6\ H_2O \cdot SrCl_2$$
$$6\ H_2O \cdot CaCl_2$$
$$6\ H_2O \cdot AlCl_3$$
$$6\ H_2O \cdot SO_3Mg$$

dann Al_2O_3, Fe_2O_3, $FeCl_3$.

Alle diese trigonalen Verbindungen folgen dem dreistrahligen Typus Im tetragonalen Kristallsystem hat man in der holoedrischen Abteilung v ein Paar Doppelrichtungen, in den übrigen entweder 4 Paare oder 4 ei gleiche Richtungen. Die Vierzahl tritt nun in den einfachsten Formeln deutlich hervor, im Bereiche der kristallwasserhaltigen Verbindungen in der spiele: $8\ H_2O\ ZrOCl_2$; ebenso in Zeunerit: $8\ H_2O\ As_2\ O_8\ (UO_2)_2Cu$; dar einfachen Oxyden

O_4Sn_2 Zinnstein
O_4Ti_2 Rutil
O_4SiZr Zirkon.

Im hexagonalen Kristallsystem gibt es sechsmal ein Paar Doppelrich oder 6 Paare oder 6 gleiche Richtungen.

$$12\ H_2O \cdot PtCl_6Mg$$
$$12\ H_2O \cdot VO_4 \cdot Na_3$$
$$6\ H_2O \cdot PtCl_6Ni.$$

Das entspricht dem Typus A_6B.

In trigonalen Kristallen ist zuweilen die Dreizahl und die Vierzahl ange wie $3 \times 4 \times 4$ in holoedrischen, 6×4 in pyritoedrischen und tetraedrischen, in den tetartoedrischen Klassen; bei den Alaunen $12\ H_2O \cdot 2\ SO_4AlK$ Kaliumplatinchlorid Cl_6PtK_2 bei,

Borazit: $3\ B_4O_8Mg_2 \cdot B_4O_6MgCl_2$.

Man kann also aus diesen Beispielen erkennen, daß in den einfa Formeln von Verbindungen, die in einem der Systeme höherer Symmetrie kristallisieren, bisweilen die Gliederung nach den Typen A_6B, A_4B, A_3 genommen werden kann. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Zusammenh ist nach G. TSCHERMAK keine geringe, doch ist das Material derzeit noch vollständig genug. Zum Schlusse sagt G. TSCHERMAK:

»Die Forderung eines räumlichen Zusammenhanges zwischen Struktu chemischen Verbindungen und der Kristallform ist unabweislich.

Der Wiederholung gleicher Richtungen im Kristall muß eine Wiederh gleicher chemischer Einheiten oder Gruppen entsprechen. Diese scheint m durch mehrfaches Zusammentreten ihrer Einheiten oder Gruppen hervorge

erden, welche durch die einfachste chemische Formel angegeben sind. Die i, nach welcher ein solches Zusammentreten stattfindet, ist in issem Sinne mit der chemischen Valenz vergleichbar, und ist im der Polymorphie variabel. Diese kristallographische Valenz scheint nun ilen schon in der einfachsten Formel angedeutet zu sein, und wenn die erholung gleicher Einheiten oder Gruppen in derselben als eine solche rung aufgefaßt wird, so scheint es nicht unberechtigt, zu vermuten, daß Verbindungen, die einem der vorher angeführten Typen entsprechen, die keit zukomme, unter bestimmten Umständen Kristalle höherer Symmetrie- zu bilden.«

G. TSCHERMAK weist auch auf die Tatsache hin, daß Polymorphie bei plizierteren Verbindungen seltener ist als bei einfachen; wie wir früher sahen, sie bei Elementen besonders häufig. (Vergleiche auch die Ansicht P. GROTHS Nachtrag.)

Kapitel VIII.

iehungen zwischen Härte und chemischer Zusammensetzung.

Wir haben früher den Einfluß von Änderungen im Molekül auf die Kristall- n und auch auf andere physikalische Eigenschaften gesehen; von Wichtigkeit

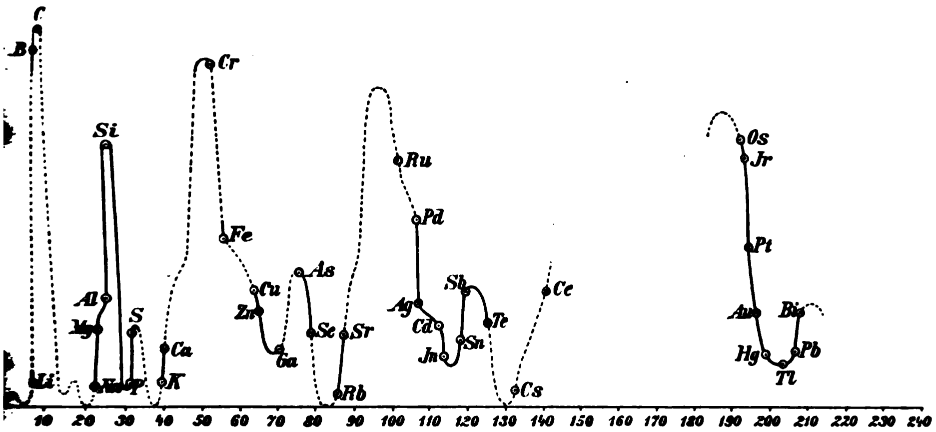


Fig. 32.
Härte der einfachen Körper (nach J. R. RYDBERG).

t auch die Abhängigkeit der Härte von der chemischen Zusammensetzung. Die ziehungen liegen aber nicht ganz klar da, weil die Härte bei Kristallen durch e Spaltbarkeit stark beeinflußt wird.

Wir wollen zuerst die Härte der einfachen Körper mit Bezug auf ihre ellung im periodischen System betrachten.

J. R. RYDBERG[1] hat die Härte der einfachen Körper zusammengestellt und eselben mit der Stellung der Elemente im periodischen System verglichen. Die er gezeichnete graphische Darstellung (Härte als Ordinate, Atomgewicht als bszisse) zeigt diese am besten. Die Funktion gehört der Kohäsionsgruppe an,

[1] Z. f. phys. Chem. XXXIII, 1900, 353.

d. h. der Gruppe von Eigenschaften, bei denen sich die Periodizität au periodische Veränderung in der Größe der Kohäsion zurückführen läßt. »I gehören Dichte, Ausdehnung, Atomwärme, Schmelzpunkt, Schmelzwärme, punkt und die meisten elastischen Eigenschaften der Grundstoffe.« (Fig.

Auf Grund der Arbeiten von J. Bottone,[1] welcher zu dem Resultat war, daß für die Metalle

$$\text{Härte} = \text{konstant} \times \frac{\text{spez. Gewicht}}{\text{Atomgewicht}}$$

ist, kommt C. Benedicks[2] zu dem Resultat, daß die Härte der einfachen der Anzahl der Atome in einem bestimmten Raume proportional ist und bei Legierungen mit der Zunahme des osmotischen Druckes wächst.

L. C. Schroeder van der Kolk[3] hat sich besonders mit den Beziel der Härte der Körper zu ihrer Spaltbarkeit und zu dem Molekulargewicl schäftigt, wobei er an die Arbeit A. Kenngotts[4] anknüpft. Letzterer w Korund und Hämatit ausgegangen und hatte Beziehungen zwischen Härte, fischem Gewicht und Molekulargewicht gefunden. Zum Vergleiche die Kompaktheit, deren Maß sich ergibt, wenn man das spezifische Gewicht das Molekulargewicht dividiert, dieser Quotient $\frac{d}{M}$ ist nun bei verschi Mineralien in gewissem Zusammenhang mit der Härte.

Bei Elementen hat man in dem Quotienten das Molekulargewicht das Atomgewicht zu ersetzen, da dies aber doch nicht angeht, so d L. C. Schroeder durch das mittlere Atomgewicht $\frac{M}{n}$, worin n die Anza Atome im Molekül ist.

Diamant hat den größten Quotienten und das kristallisierte Bor, v dem Diamant an Härte zunächst steht, kommt ihm auch bezüglich der Ko heit am nächsten, 0,293 resp. 0,215.

Weiter ergeben sich die Quotienten bei den Metallen:

Ni	0,147	Pt	0,109
Mn	0,145	Au	0,098
Fe	0,141	Pb	0,055
Cr	0,133	Na	0,042
Jr	0,119	K	0'022

Ausnahmen bilden Be 0,233, Cu 0,141. Bei Hämatit Härte 5 und K Härte 9 erhält man aber schlechte Übereinstimmung der direkten Quotienten. ist aber nur scheinbar, multipliziert man die erhaltenen Quotienten mit der zahl nach der früher gegebenen Formel, so erhält man für Korund 0,19 Hämatit 0,165. Immerhin gibt es manche Ausnahmen.

Nicht übereinstimmend ist die Zahl für Graphit, einen der weichsten K welcher den hohen Quotienten 0,188 aufweist, während der weiche Talk der Quarz (Härte 7) den Quotienten 0,132 gibt. L. C. Schroeder glaubt, d: beobachteten Störungen von der Spaltbarkeit herrühren. Es gibt zwei H die theoretische, welche von dem Quotienten abhängt, und eine experime welche von der Spaltbarkeit beeinflußt wird. Es zeigt sich, daß, wie bei rungen, wo kleine Zusätze die Härte des Hauptbestandteiles vermehren k auch hier Einschlüsse fremder Mineralien dieselbe vermindern.

Die niederen Härtegrade geben nur eine Scheinhärte, sie sind die I einer mehr oder weniger vollkommenen Spaltbarkeit. Mangel an Spaltl kann die Härte vergrößern.

---

[1] Chemical News 27, 215. — [2] Z. f. phys. Ch. XXXVI, 1901, 529. — [3] Verh. damer Akad. 1902, VIII, N. 2. — [4] Jahrb. d. k. k. geologischen R.-Anstalt 1852.

Über die Härte isomorpher Körper hat F. PFAFF[1] Untersuchungen angestellt, aber keinen Zusammenhang zwischen dieser und der chemischen Zusammensetzung ergaben.

Kapitel IX.

Schmelzpunkte und Schmelzwärmen der gesteinsbildenden Mineralien.

Schmelzpunktsbestimmungen wurden von A. SCHERTEL,[2] J. JOLY,[3] R. CUSACK,[4] A. BRUN[5] und mir[6] vorgenommen, die verschiedenen Methoden geben verschiedene Resultate; die von mir erhaltenen Zahlen wurden durch viele Messungen in elektrischen Öfen mit konstanter Temperatur vermittelst des Rhodium-Platin-Elementes nach LE CHATELIER ermittelt, ich gebe hier das Mittel aller verläßlichen Messungen.[7] Sie stimmen teilweise mit jenen R. CUSACKS, sind aber zumeist etwas höher als diese, dagegen viel niedriger als die wenig zuverlässigen Bestimmungen von A. BRUN. Dieser hat mehr den technischen Schmelzpunkt, den Punkt völliger Flüssigkeit bestimmt; bei diesem Punkt ist der wirkliche Schmelzpunkt, bei dem feste und flüssige Phase gleichzeitig sich vorfinden, längst überschritten.

J. JOLY[8] fand, daß die Silikate lange vor dem Schmelzen zähe werden und daß ihre Schmelzpunkte, falls man sie durch vier Stunden erhitzt, bedeutend niedriger ausfallen, als wenn man sie rasch erhitzt. Auch soll die Reihenfolge der Schmelzpunkte dann mit der Erstarrungsfolge der betreffenden Mineralien aus Schmelzfluß übereinstimmen. Ich habe jedoch gefunden, daß solche niedrige Schmelzpunkte, wie sie J. JOLY angibt, tatsächlich nicht existieren.

J. JOLY[9] behauptete sogar, daß eine Quarzfaser schon bei 850° zähflüssig sei, so daß überhaupt die Schmelzpunkte der Mineralien viel niedriger gelegen seien, als angenommen wird, dies wird aber durch J. A. CUNNINGHAM[10] als unrichtig bezeichnet.[11]

J. JOLY glaubt, daß die Schmelzerscheinungen der Silikate additiven Charakter besitzen, wogegen J. A. CUNNINGHAM mit Recht aufmerksam macht, daß sie viel leichter, als die Mittel der Oxyde es angeben würden, schmelzen. Ich gebe hier die Mittelzahlen der Schmelzpunkte.[12]

Schmelzpunkte einiger gesteinsbildenden Mineralien.

Hedenbergit	1100°	Orthoklas	1215°
Diopsid	1265°	Albit	1150°
Bronzit	1380°	Anorthit	1250°—1290°
Wollastonit	1250°	Eisenglanz	1400°
Akmit	960°	Magnetit	1250°
Leucit	1310°	Titanit	1290°
Nephelin	1150°	Apatit	1300°
Eläolith	1190°	Muscovit	1280°

---

1 Sitz.-Ber. bayr. Akad. 1884, 255. — 2 Berg- u. Hüttenm.-Z. 1880, p. 87, N. J. f. M. 1881, I, 67. — 3 Congrès géologique intern. Paris 1901, 697. — 4 On the melting points, Dublin 1886. — 5 Ann. d. sc. phys. et nat. Genève 1902. — 6 Min.-petr. Mitt. Bd. **20** u. **22**, 1903. — 7 Sitz.-Ber. W. Ak. 1904, 18. Febr. — 8 Congrès géologique VIII. Session, Paris 1900, Brit. Association Report. 1900, 750. — 9 Proc. Roy. Dubl. Soc. IX, 298. — 10 Ibid. 383. — 11 Für die Silikate trifft die Ansicht W. SPRINGS (Z. f. phys. Chem. XV, 65) nicht zu, daß nur die schlechtkristallisierten Körper oder die amorphen erweichen, bevor sie schmelzen, allerdings zeigen Körper, welche aus ihrem Schmelzfluß nicht kristallisieren, starke Viskosität (Albit, Quarz). — 12 Für die isomorphen Mischungen siehe Kap. V, p. 64. Was die Genauigkeit der Bestimmung anbelangt, so ist die Schwierigkeit vorhanden, bei viskosen Mineralien überhaupt den Schmelzpunkt zu treffen; es resultieren bei einzelnen Beobachtungsreihen leicht Fehler von 25—30°. Dann ist auch zu berücksichtigen, daß die Mineralien niemals ganz rein sind, man kann daher Fehler von 1—2½ % erhalten. Verschiedene Methoden können Differenzen von 20—30° geben, ebenso weichen Kristalle verschiedener Fundorte untereinander ab. Schmelzpunktsbestimmungen an Kristallen und Bruchstücken sind immer ungenau, man muß feinstes Pulver anwenden.

309225

Der Schmelzpunkt des Quarzes[1] scheint zwischen 1650—1700° der des Korundes[2] zwischen 1800—1850° zu liegen.

Mineralien von verschiedenen Fundorten geben Differenzen von 10—30° der Schmelzpunkte, bei Anorthit bis 45°.

W. MEYERHOFFER[3] macht auch darauf aufmerksam, daß bei Doppelsalzen, welche inkongruente Schmelzen genannt werden, weil sich Schmelzen und Bodenkörper auseinander nicht ohne Rest oder Zutat darstellen lassen, Schmelzintervalle entstehen können, wie dies bei Mischkristallen auch vorkommt (vergl. S. 62—67). Es wäre nicht unmöglich, daß die zwischen Schmelzbeginn und vollendeter Schmelzung beobachteten Temperaturintervalle (die zwei Punkte nannte ich T_1 und T_2) z. T. solche Intervalle darstellten, obgleich sie größtenteils vielmehr auch in der technischen Schwierigkeit, den Schmelzpunkt zu fixieren, gelegen sind, aber gerade bei Alumosilikaten und solchen, die Doppelsalze sind, sind die Intervalle größer, was aber auch bei Quarz zutrifft, während sie bei Silikaten einfacher Konstitution, Olivin, Wollastonit, klein sind. Bei Anorthit, Nephelin, Orthoklas, Glimmer sind sie besonders groß.

Wenn man die nieder schmelzenden Silikate Melanit, Akmit, Aenigmatit ausnimmt, so sieht man, daß die gesteinbildenden Mineralien bei Temperaturen schmelzen, die zwischen 1150—1300° liegen, die meisten schmelzen sogar zwischen 1170—1250°, nämlich die Feldspathe, Augite, Magnetit, Glimmer.

Dies ist bei der Ausscheidung derselben zu berücksichtigen. Ähnliches beobachtet man bei künstlichen Silikaten, deren Schmelzpunkte innerhalb enger Grenzen liegen.[4]

Schmelzwärmen der Silikate.

J. L. VOGT[5] hat die Messungen R. AKERMANS über die Schmelzwärme und spezifische Wärme einiger Silikate mitgeteilt. Es wurde von R. AKERMAN die totale Schmelzwärme der Silikate bestimmt, diese umfaßt $(C_{o-t} \times t) + q$, worin t die Schmelztemperatur von 0° C. gerechnet, C_{o-t} die mittlere spezifische Wärme zwischen o und t, und q die latente Schmelzwärme pro 1 g in Gramm-calorien bezeichnet.

Die spezifische Wärme steigt bei Silikaten stark mit der Temperatur, nach J. VOGT angenähert nach einer geraden Linie, bei 1100° ist sie ungefähr doppelt so hoch wie bei 0°. In geschmolzenem Zustande wäre nach C. BARUS die spezifische Wärme höher als im festen Zustand bei der Schmelztemperatur, einige spätere Angaben J. L. VOGTS (4) hat mir Prof. W. MEYERHOFFER mitgeteilt; vgl. Nachtrag.

	Spezifische Wärme		Latente Schmelzwärme in gr-cal.	Totale Schmelzwärme
	C_{o-100}	C_{o-t}		
Diopsid (1)	0,194	0,288	102	456
Akermanit (1)	0,187	0,287	90	456
Melilith (1)	—	—	90	410
Anorthit (4)	—	—	100	470
$(Ca_3Mg)SiO_3$ (1)	0,186	0,277	100	425
Quarz (2)	0,1737	—	135	—
Leucit (3)	0,178	—	—	—
Eläolith (3)	0,184	—	—	—
Mikroklin (3)	0,197	—	—	—
Enstatit (4)	—	—	125	575
Olivin (4)	—	—	130	—

(1) Nach R. AKERMAN (J. L. VOGT, l. c., p. 853). — (2) Für C_0 nach J. PIONCHON, C. R. **106**, 1344; die Schmelzwärme nach J. A. CUNNINGHAM, l. c., 298. — (3) Nach G. TAMMANN, Schmelzen und Kristallisieren, p. 57. — (4) J. L. VOGT (Nachtrag).

[1] Nach W. HEMPEL u. H. HERÆUS, Z. f. Elektrochemie 1903, 43. — [2] Chemikerzeitung 1902, 303 u. briefliche Mitt. des Dr. A. KÜCH. — [3] Z. f. Krist. 1904, **39**. — [4] N. KULTASCHEFF kommt für künstliche Mischungen von Na_2SiO_3 und $CaSiO_3$ zu ähnlichen Resultaten (Z. f. anorgan. Chemie 1903). — [5] Z. f. Elektrochemie, 1903, N. 43.

Die latente Schmelzwärme der kristallisierten Silikate ist sehr beträchtlich, ılich für Silikate von der Schmelztemperatur 1100—1200° meist rund 100 g-cal., latente Schmelzwärme der Silikate beträgt nach J. L. VOGT auf Grundlage der AKERMANschen Bestimmungen der »totalen Schmelzwärme« zirka $^1/_5$ der letzteren.[1] Über die Genauigkeit dieser Bestimmungen teilt J. L. VOGT nichts näheres (vergl. Nachtrag). R. AKERMAN[2] hat auch viele Schmelzwärmen von Schlacken timmt.

Einige Bestimmungen der Lösungs- und Kristallisationswärmen hat TAMMANN (l. c. p. 57) ausgeführt.

		Kristallisations-wärme pro 1 g	Lösungswärme pro 1 g	Spezifische Wärme zwischen 20—100°
ıcit	$KAlSi_2O_6$	26	507	0,178
orphes	„		533	0,175
odumen	$LiAlSi_2O_6$	—	—	—
orphes	„	—	714	—
olith	kristall.	73	575	0,184
„	amorphe		649	0,192
croklin	$KAlSi_3O_8$	83	517	0,197
orphes	„		600	0,185
opsid	$CaMgSi_2O_6$	93	472	—
orphes	„		565	—

Sehr groß ist die Kristallisationswärme bei Diopsid und Mikroklin, dies rde auf Polymerisation hinweisen.

Elektrische Leitfähigkeit der Mineralien.

Die elektrische Leitfähigkeit der festen Mineralien hat F. BEIJERINCK bestimmt, Silikate sind zumeist nicht oder wenig leitend, eine Ausnahme würde Orthoklas treffen. F. BEIJERINCK[3] hat die oft widersprechenden Angaben über Leitıigkeit zusammengestellt, und kommt zu folgenden Schlüssen:

Die Leitfähigkeit der Verbindungen ist in der Hauptsache abhängig von r chemischen Konstitution, sowohl chemisch isomere als auch polymorphe sind ihrer Leitfähigkeit weit verschieden, während isomorphe Verbindungen weit niger verschieden sind.

»Die Leitfähigkeit nimmt bei der Mehrzahl der binären Verbindungen bei herer Temperatur zu. Von den Nichtleitern werden die komplizierter zummengesetzten bei höherer Temperatur anscheinend bessere Leiter. Die größere itfähigkeit bei höherer Temperatur ist von Wichtigkeit.

Unter den binären Verbindungen, deren elektronegativer Bestandteil sich in r VII. Reihe des periodischen Systems befindet, steigt die Leitfähigkeit mit m Atomgewicht. Entgegengesetzt verhalten sich jene, deren Bestandteil der . Reihe angehört. Die Leitfähigkeit steigt in der Reihe Oxyde, Sulfide, Selede, Telluride eines und desselben Metalls.« Über Leitfähigkeit fester Oxydischungen vergl. W. NERNST und R. REYNOLDS Göttinger Nachr. der k. Ges. d. iss. 1900, Heft 3, sowie W. NERNST und W. WILD, Zeitschr. f. Elektroch. **7**, 373, 900), J. SOHLMANN, Elektrotechn. Zeitschr. **21**, 675, E. BOSE, Ann. d. Physik **(4)** 164.

[1] J. L. VOGT, Z. f. Elektrochemie, 1903, Nr. 43. — [2] J. JÜPTNER, Siderologie, Bd. I, 1900. · [3] N. J. f. Min. Beilage Bd. XI.

Kapitel X.

Die Natur der Silikatschmelzen.

Dissoziation der Silikatschmelzen.[1] C. BARUS und J. P. IDDI… faßten sich mit der elektrischen Leitfähigkeit geschmolzener Silik… konstatierten, daß die Silikatschmelzen die Elektrizität leiten. Es wurd… suche mit drei verschiedenen Magmen, einem sauren von 75 · 50 % SiO_2, mittleren von 61 · 5 % SiO_2-Gehalt, und einem basischen, 48 · 5 % Si… haltenden gemacht. Der Widerstand wurde nach der F. KOHLRAU… Methode gemessen.

Aus ihren Messungen schließen sie, daß die Leitfähigkeit mit … kosität wächst, und im Zusammenhange damit wächst sie mit dem Ge… Säure des Magmas, d. h. mit dem Grade der Verdünnung des Kations.

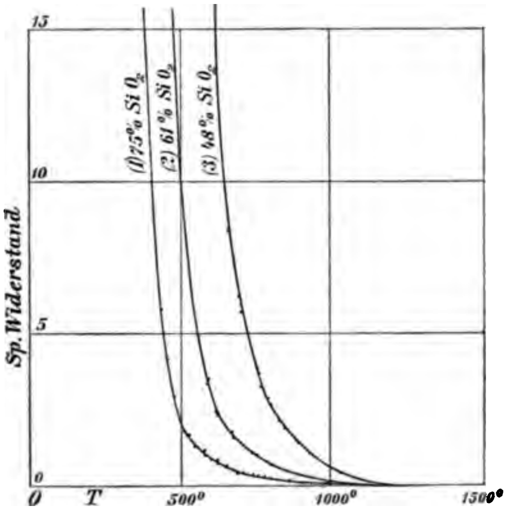


Fig. 33.

Beiliegendes Diagran… ches ich der Arbeit von C… entnehme, zeigt die Leitf… der Magmen. (Fig. 33.)

Die Leitfähigkeit wi… von der Temperatur st… einflußt werden; da di… peraturverhältnisse bekannt… Ausscheidung der Miner… Schmelzen beeinflussen, … zu untersuchen, ob und … fern jene auf die Veränder… Leitfähigkeit von Einfluß…

Man hat auch die … schmelzen als Legierung… betreffenden Metalle bet… C. BARUS und J. P. IDDING… sich mit dieser Frage bes… sie entscheiden sich gege… Auffassung und für die … Schmelzlösungen von … und beziehen sich hierbei … Erhöhung ihrer Leitfähigkeit bei Temperaturerhöhung, während bei … legierungen der elektrische Widerstand zunimmt.

SiO_2 zeigt bekanntlich großen elektrischen Widerstand,[3] dagegen hat C… nachgewiesen, daß von drei Magmen, einem sauren, einem mittelsauren und … basischen, das sauerste die größte Leitfähigkeit besitzt, demnach wäre … scheinlich geschmolzener Orthoklas und Albit stärker dissoziiert wie Oli… Augit, daher werden die Schmelzen von Olivin leichter wieder Olivin … und ebenso Augitschmelzen Augit, während bei jenen das nicht der F… die Versuche bestätigen dies. Von Silikaten würden demnach im Schme… die Feldspate (vielleicht Anorthit ausgenommen, welcher ja basisch ist) … und Nephelin das größere Leitvermögen besitzen gegenüber den basisch… katen Augit, Olivin; allerdings liegen bisher direkte Versuche nicht vor, … müßten solche erst unternommen werden, um sichere Schlüsse ziehen zu k… denn die Leitfähigkeit wird bei Gemengen eine andere sein, als bei den … chemischen Verbindungen. Bei Quarz wäre dagegen wieder eine sehr …

---

[1] Schon im Jahre 1890 hatte ich Versuche gemacht, welche dartaten, daß B… Schmelzflusse die Elektrizität leitet, es tritt an der Kathode eine Anreicherung von Eisen … Silikat ein. — [2] American Journ. XLIV, 1892, 242. — [3] E. WARBURG, Ann. d. Phys.

fähigkeit anzunehmen. Was die übrigen Bestandteile Spinell, Magnetit, Apatit belangt, so wissen wir darüber wenig, Magnetit dürfte eher weniger leiten.

Nicht zu verkennen ist, daß die basischen Mineralien, die erwähnt wurden, kere Kristallisationsgeschwindigkeit haben wie die sauren, und ebenso größeres tallisationsvermögen.

Jedenfalls unterliegt es keinem Zweifel, daß die Silikatschmelzen dissoziierte ungen darstellen, J. P. IDDINGS glaubt, daß infolge der Dissoziation jedes d im Magma selbständig auftritt, während F. LÖWINSON-LESSING namentlich Rücksicht auf Differentiation Gruppen von Silikaten annimmt. Es dürfte les stattfinden, in der Schmelzlösung dürften verschiedene dissoziierte Gruppen handen sein: Die Oxyde FeO, MgO, dann Al_2O_3, Fe_2O_3 dann aber auch e komplexere undissoziierte Moleküle, so wäre z. B. nach G. TAMMANN (laut ndlicher brieflicher Mitteilung) in einer Schmelze von $K_2Al_2Si_4O_{12}$ außer solchen issozierten Molekülen, wohl wahrscheinlich $K_2Al_2Si_6O_{16}$ und $K_2Al_2Si_2O_8$ handen.

Jedenfalls haben wir im Silikatschmelzfluß sowohl Oxyde als auch unoziierte Silikate. J. L. VOGT nimmt nur letztere an, er vermag aber die mischen Reaktionen beim Zusammentreffen von Silikaten nicht zu erklären.[1]

Außer solchen komplexen Molekülen und den Oxyden sind auch freie en vorhanden, wohl aber nicht in großer Zahl. Durch die Impfversuche den jene Molekülgruppen nachgewiesen werden können. Leider fehlen die eren Daten über das Leitvermögen von einzelnen geschmolzenen Mineralien l deren Gemenge, um den Dissoziationsgrad verschiedener Magmen beurteilen können. Wichtig wäre auch die Kenntnis der Dielektrizitätskonstante der als ungsmittel dienenden Verbindungen, da ja zwischen elektrolytischer Dissoziation r gelösten Stoffe und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels Parallelismus istiert.[2]

Einfluß des Impfens auf die Ausscheidung und Kristallisation der Mineralien aus Schmelzfluß.

Versuche, die Ausscheidung von Mineralien im Schmelzflusse durch Impfper herbeizuführen, sind bis jetzt nur selten durchgeführt worden; die wenigen rsuche scheinen immerhin von großer Bedeutung. Es muß aber betont werden, ß die Versuche nur in selteneren Fällen gelingen können, erstens weil die pfkörper bedeutend höheren Schmelzpunkt haben müssen als die Schmelze, ı sie sonst zerstört werden und weil sie auch in derselben nicht stark löslich sein rfen. Man kann namentlich den ersteren Übelstand, daß der Impfkörper hmilzt, dadurch beheben, daß man einen schwerer schmelzbaren isomorphen istall wählt, z. B. Anorthit statt Albit, Spinell statt Magnetit, eisenärmeren Olivin att eines eisenreichen, da die Ansicht W. OSTWALDS,[3] daß isomorphe Substanzen e Fähigkeit besitzen, die Übersättigung aufzuheben, richtig ist.

Eine weitere Schwierigkeit bei Impfversuchen liegt in der Viskosität der hmelze. Das Operieren mit Keimen ist daher in Silikatschmelzen natürlich cht so einfach wie bei wässerigen Lösungen, vor allem muß ein Unterschied rvorgehoben werden, bei letzteren geht die Erstarrung von einem Punkte aus d teilt sich der ganzen Flüssigkeit mit, bei Schmelzen (mit Ausnahme der hr flüssigen, etwa solchen mit Mineralisatoren, keineswegs aber bei »trockenen hmelzen«) scheint die Wirksamkeit des Keimes infolge der Viskosität der hmelze nur ein kleineres Gebiet zu umfassen und nicht das der ganzen Schmelze, es zeigen die Versuche.

Geschmolzene Hornblende, in welche Olivin als Impfstoff getaucht

---

1 Vergl. H. L. VOGT, Silikatschmelzlösungen, II, 1904. — 2 W. NERNST, Theoret. Chem., Aufl., p. 374. — 3 Z. f. phys. Chem. XXII, 1897, 330.

worden war, ergab bei Erstarrung außer Augit auch neu gebildete Olivinkrist
Einen entgegengesetzten Versuch machte auf meine Anregung B. VUKITS;[1]
einer Schmelze aus 90 Augit und 10 Olivin wurde mit Augit geimpft und
bildete sich wenigstens in der Nähe der Impfstellen kein Olivin, während d
Impfen sich Olivin deutlich abschied. In Schmelzen von Augit und Olivin dürf
nur wenig freie Ionen vorhanden sein, daher die geringe Leitfähigkeit, jeden
deuten aber die Versuche darauf hin, daß das Mg-Silikat z. T. wenigstens in Mg
und SiO_2 dissoziiert ist, ebenso auch Al_2O_3 und Fe_2O_3 daher bei rascher Ab
kühlung sich $MgO \cdot Al_2O_3$ und $Fe_2O_3 \cdot FeO$ bildet.[2]

Leucitkristalle erzeugen in der Orthoklasschmelze an einzelnen Stell
Kristalle ohne deutliche Umrandung von Leucit.

Sehr merkwürdig war das Resultat, das MICHAELA VUČNIK mit einer ge
mischten Schmelze aus Hedenbergit und Anorthit im Verhältnisse 3:1 e
hielt, ohne Impfung bildeten sich zumeist Hedenbergitkristalle, dann Anorth
als jedoch mit Anorthit geimpft wurde, bildeten sich nur sehr wenig Hedenberg
kristalle, da diese Verbindung sich in Magnetit und Glas umgesetzt hatte, d
Wiederholung des Versuches ergab ein ähnliches Resultat, demnach hat der Anorth
als Impfmittel die Folge, daß die Hedenbergitschmelze Magnetit abscheidet, ohn
Impfmittel wurde dieses Resultat nicht erreicht.

Das Impfen hatte bei diesen Versuchen öfters die Folge, daß infolge de
Aufhebung der Unterkühlung die Ausscheidungsfolge Hedenbergit-Anorthit gestö
wurde. Anorthit schied sich früher aus. Bei einer Kombination von 4 Albi
und 1 Olivin hatte sich der Olivin zersetzt und bildete sich aus dem eisenreiche
Olivin viel Magnetit, als jedoch ein Olivin als Impfmittel der unter den Schmelz
punkt abgekühlten Schmelze zugesetzt worden war, bildeten sich auch einzelne
Olivine.

Es kann also in manchen Fällen durch das Impfen die Ausscheidungs-
folge geändert werden, und es kann überhaupt dadurch wie bei der Magnetit-
bildung aus Hedenbergit die Ausscheidung der Verbindungen geändert werden,
ohne daß das Mengenverhältnis zweier Silikate sich ändert. Manche Versuche
gaben ein negatives Resultat, so gelang es nicht, aus einer Analcimschmelze
$NaAlSi_2O_6$ durch Impfen mit Leucit das isomorphe Silikat zur Erstarrung zu
bringen. Auch bei der Granatschmelze war das Impfen resultatlos.

Resultate des Impfens bei sauren und basischen Magmen. Es
wird meist angenommen, daß die saueren Magmen solche sind, welche stärker
übersättigt sind, als die basischen, es wäre demnach zu erwarten, daß, da durch
Aussaat von Kristallen die Übersättigung aufgehoben wird, erstere bessere Kristalli-
sationsresultate ergeben sollten, als die basischen. In Wirklichkeit ist aber das
Gegenteil der Fall, die Wirkung der Impfkristalle ist bei den basischen größer.
Es muß also eine hemmende Gegenwirkung vorliegen, die die Kristallisation
hindert, und diese dürfte von der Viskosität herrühren, die selbst bei Gegenwart von
Kristallkeimen die Kristallisation hindert. Wo durch Gegenwart von Wasser und
Mineralisatoren die Viskosität gemindert wird, dürfte, wie bei den großen Feld-
spaten, z. B. in den Pechsteinen, durch diese die Übersättigung aufgehoben
worden sein, was auch die kleinen parallel angeordneten Feldspatleisten be-
weisen, die sich um größere präexistierende Kristalle gruppieren.

Dissoziation eines wasserhaltigen Magmas.

Es tritt noch die Frage auf, ob die unter Druck befindlichen Magmen
ebenfalls die Elektrizität leiten und ob in ihnen die elektrolytische Dissoziation
stattfindet, a priori wäre dies wahrscheinlich, da die Analogie der Mineralaus
scheidung vielfach vorhanden ist. Es ist der Einwurf gemacht worden, daß unter

[1] Centralblatt f. Min. 1904, p. 716. — [2] Vergl. O. MÜGGE, N. J. f. Min. 1886, I. [illegible]

ıck die Leitfähigkeit geringer wird und schließlich ganz aufhört. Es wächst ɪr, wie G. Tammann (Zeitschr. f. phys. Ch. XVII, 725, 1895) und J. Fanjung itschr. f. phys. Chem. XIV, 665, 1894) gezeigt haben, im allgemeinen die soziation mit dem Druck, wogegen sie allerdings bei zunehmender Viskosität nimmt. Der Druck, der bei der Entstehung der Tiefengesteine geherrscht hat, rfte aber den geologischen Verhältnissen zufolge kein sehr hoher gewesen sein, lleicht nicht mehr als eine Schicht von 0,5—15 kilom., also 120—4000 Atm., ch wirkt hier das vorhandene Wasser ganz besonders förderlich für die Dissiation. Nach den neuesten Forschungen von A. A. Noyes und W. D. Coolidge amt die Dissoziation verschiedener verdünnter Lösungen von KCl, NaCl bei höhung der Temperatur zuerst zu, dann aber über 300° wieder ab.[2]

Da wir jedoch das Magma bei weit höherer Temperatur anzunehmen haben, rfte dies nicht in Betracht kommen, sondern mehr die Frage, ob glühende se Elektrolyte sind, die maßgebende sein; da sich das Wasser wohl immer er dem kritischen Punkt befinden dürfte, so haben wir kein Wasser, sondern O-Gas, und ebenso Dämpfe von KCl, NaCl, CaF_2 etc. (verschiedene Minerali-oren); man könnte einwenden, daß das Magma dann nicht mehr leitet und ısoziation nicht eintreten könnte, dagegen kann die Ansicht von Sv. Arrhenius tend gemacht werden, nach welcher auch glühende Gase Elektrolyte sind l daß ihre Leitfähigkeit durch Gegenwart freier Ionen bedingt ist.[3] So führt Reaktion von KCl oder CaF_2 auf H_2O zur Bildung freier Ionen, demnach d dadurch die Dissoziation nicht im wesentlichen geändert. Unmöglich wäre aber nicht, daß sie weit geringer ist.

Kapitel XI.

Kristallisationsgeschwindigkeit.

Ein bisher nur sehr wenig beachteter Faktor ist bei der Ausscheidung von neralien aus Schmelzfluß die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit und ferner s Kristallisationsvermögen. Wenn ein Körper ein sehr geringes Kristallisations-rmögen besitzt, so daß sich nur wenig Zentren der Kristallisation bilden und ıerdies die Geschwindigkeit der Erstarrung fast null ist, so wird dieser Körper oße Tendenz haben glasig zu erstarren, während bei einem Körper, bei welchem e Kristallisationsgeschwindigkeit groß ist, die Kristalle rascher sich bilden, die usscheidungsfolge kann daher geändert werden zugunsten des rascher kristalli-erenden, beziehungsweise desjenigen, dessen Kristallisationsvermögen groß ist.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird als lineare Geschwindigkeit in mm ro Minute gemessen. D. Gernez[4] führte die ersten Messungen aus, später ıben B. Moore[5] und F. W. Küster[6] sich mit weiteren Messungen beschäftigt. ie genauesten Untersuchungen wurden von G. Tammann[7] ausgeführt.

Da alle Eigenschaften eines Kristalles sich mit der Richtung ändern, so ıuß auch die Kristallisationsgeschwindigkeit von der Richtung abhängen. Man ıt die Geschwindigkeit des Wachstums von Kristallen in Schmelzen speziell ristallisationsgeschwindigkeit genannt, während man bei wässerigen Lösungen von 'achstumsgeschwindigkeit spricht. Wir wollen die erstere hier betrachten, während

---

[1] Nach W. C. Brögger würde der Druck einer 600 Meterschicht genügen, um ein Tiefen-stein von der Struktur des Granits zu erzeugen, im allgemeinen dürfte aber der Druck doch ein berer sein. — [2] A. A. Noyes und W. D. Coolidge, Z. f. physik. Chemie, Jubelband **46**, 3, 1903. — [3] Wiedm. Ann. **42**, 1891, 18; vergl. E. Marx, Drudes Ann. **2**, 768 (1900). — :. R. 95, 1882, s. 1278. — [5] Z. f. phys. Ch. XII, 1893, p. 525. — [6] Ibid. — [7] Ibid. **24, 25, 26** Ann. d. Phys. N. Folge Bd. **62, 65, 78**, 1898, 1899; Z. f. phys. Ch. XXIV, :; Z. f. Elektrochem. X, 532 (1904).

die letztere bei der Bildung der Kristalle aus wässerigen Lösungen geschildert werden soll.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist sowohl bei den zahlreichen von G. TAMMANN untersuchten Substanzen, als auch bei den von mir untersuchten Mineralien, in verschiedenen Richtungen sehr verschieden; die Abstände der Kristallflächen zum Symmetriezentrum geben die Größe der Geschwindigkeit in verschiedenen Richtungen.

Da die meisten Mineralien sich aus stark unterkühlten und übersättigten Schmelzen bilden, so wachsen sie rasch nach einer Richtung und sind nur von einigen Flächen begrenzt, denn wie wir es bei wässerigen Lösungen kennen, bilden sich nur bei langsamer Bildung flächenreiche Kristalle. Je übersättigter die Lösung ist, je größer ist der Druck, den der Kristall in der Richtung, nach welcher er sich vergrößert, ausübt; in der Richtung nach der er am raschesten wächst, wird der Kristall sich spießig ausbilden. Da die Schmelze, aus der die Kristalle sich bilden, meist zäh ist, so werden nadelförmige Kristalle begünstigt. Die Mineralien scheiden sich in Schmelzen daher fast immer nadelförmig oder leistenförmig aus, so die Feldspathe, Augit, Olivin, manchmal aber, jedenfalls seltener, tafelartig oder in dicken Säulen. Nur der Spinell und Magnetit sowie Leucit machen davon eine Ausnahme. Natürlich spielt dabei das reguläre Kristallsystem eine Rolle; zu bemerken ist auch, daß Spinell und Magnetit sich bei höherer Temperatur als die ersten Ausscheidlinge bilden, wo die Viskosität und auch die Übersättigung eine geringere ist. Vielfach kommt auch bei raschem, ungleichförmigem Wachstum Skelettbildung vor.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist von der Unterkühlung der Schmelze abhängig. D. GERNEZ fand, daß sie mit abnehmender Temperatur zunimmt, F. W. KÜSTER fand, daß sie mit der Unterkühlung proportional wächst, dagegen fand G. TAMMANN, daß sie zuerst stark steigt, dann ein Maximum erreicht, um bei wachsender Unterkühlung wieder zu fallen.

Im Schmelzpunkt ist die Kristallisationsgeschwindigkeit der Schmelzgeschwindigkeit gleich aber entgegengesetzt, letztere würde mit wachsender Temperatur steigen, nach G. TAMMANN müßte man, um einen Kristall zu überhitzen, demselben so schnell Wärme zuführen, daß die Schmelzgeschwindigkeit überholt wird. Es ist aber noch nicht gelungen, einen *Kristall zu überhitzen*, möglich wäre dies nur bei Körpern von sehr kleiner Kristallisationsgeschwindigkeit; nur wenn es gelänge, ihm so schnell Wärme zuzuführen, daß die Schmelzgeschwindigkeit überholt würde, was nach G. TAMMANN (l. c., 140) bei manchen Silikaten denkbar wäre. Scheinbar tritt dies bei Silikaten, die in einer Schmelzlösung von niedererem Schmelzpunkt erhitzt wurden, ein, doch läßt sich dies nicht mit Sicherheit nachweisen.[2]

In verschiedenen Temperaturgebieten ist die Kristallisationsgeschwindigkeit verschieden. Bei Mineralien schätze ich, daß sie in dem Gebiete, welches die größte Kristallisationsgeschwindigkeit zeigt, 4—10 mal so groß ist wie in jenen, wo sie den geringsten Wert besitzt. Bei Mineralien ist die Unterkühlung oft sehr beträchtlich, sie variiert von 60°—120°. In dem Temperaturgebiet *A* zirka 20° unter dem Schmelzpunkt beobachtete G. TAMMANN mitunter größere flächenreiche Kristalle. Nach G. TAMMANN sind in diesem Gebiete *thermische Konvektionsströme* hier von großem Einfluß auf die Form der Kristalle, sie *beschleunigen die Kristallisation*. Im Gebiet *B* wachsen die Kristalle an den Gefäßwänden, man kann auch bei Silikaten beobachten, daß hier die Kristallisationsgeschwindigkeit sehr groß ist, und es ist für die Ausbildung von Kristallen sehr günstig, die Kristalle sind hier spießig. Im Gebiete *B* wird nach G. TAMMANN die Kristallisation etwas durch die freiwerdende Wärme gehemmt, die Kristallisationsgeschwindigkeit

---

1 G. TAMMANN, l. c., 140. — 2 C. DOELTER, Centralblatt f. Min. 1903, 608.

bis zu einer gewissen Geschwindigkeit, wenn die Abkühlungsgeschwindig-der Flüssigkeitsschichten so groß ist, daß sich die Kristallisation mit maxi-r Geschwindigkeit entwickeln kann, es folgt dann ein Temperaturgebiet C, elchem die Kristalli-sgeschwindigkeit kon-ist, weil an der Kristalli-sgrenze die Schmelz-tstemperatur herrscht ge der Kristallisations-e. Bei weiterer Unter-ung kommen wir in C D in das Gebiet der nden Kristallisationsge-windigkeit. Um D dürfte Gebiet sein, in welchem kleinkörnige Aggregate en oder kurze, dickere tällchen. (Fig. 34.)

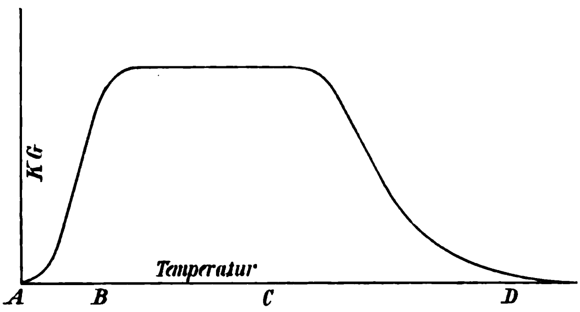


Fig. 34.

Die konstante maximale Kristallisationsgeschwindigkeit ist für jede Kristallart stant, nach G. TAMMANN ist sie bei polymorphen Substanzen verschieden, und r ist die des stabileren Kristalls von höherem Schmelzpunkt größer oder h kleiner als die des weniger stabilen.[1] Die Kristallisationsgeschwindigkeit Silikate ist gegenüber der der organischen Substanzen gering, direkte Messungen Geschwindigkeit in bestimmter Zeit liegen noch nicht vor, sind aber ver-telst meines Kristallisationsmikroskops durchführbar und beabsichtige ich, solche veranstalten.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit einer Reihe von Mineralien wurde von r annäherungsweise bestimmt; da die Mineralien nicht so schnell wachsen wie anische Verbindungen, so wurden sie während 100 Minuten abgekühlt und die ngen gemessen; einzelne größere Kristalle bilden sich im Temperaturgebiet B, un-fähr 20—40° unter dem Schmelzpunkt. Die Versuche, welche an gesteinsbildenden neralien ausgeführt wurden, haben praktischen Wert für die Petrographie im nblick auf die Ausscheidungsfolge derselben, und auch für die Beurteilung der steinsstruktur. Die Gestaltung der Kurven ist natürlich auf die angegebene eise[2] nur approximativ zu bestimmen und hypothetisch, da ja die Maxima der ristallisationsgeschwindigkeit mehr auf Schätzung beruhen. Bei Augit beobachtete an, daß auch dort, wo lange Säulen sich bilden, wahrscheinlich in dem Gebiet B, in Glas entsteht, weil anfangs noch Flüssigkeit zwischen den rasch wachsenden ristallen sich befindet, und daß im weiteren Verlauf bei wachsender Unter-ühlung hier bei steigendem Kristallisationsvermögen bei D kleinere Kristalle ischen den großen entstehen, oder, wie es häufig beobachtet wurde, Körner.

Die größte Kristallisationsgeschwindigkeit (abgekürzt KG) und das größte ristallisationsvermögen (abgekürzt KV) besitzen Fayalit und Augit, welche nur hwer ganz glasig zu erhalten sind; geringer ist das des Labradors und Anor-ts, aber die Kristallisationsgeschwindigkeit ist ziemlich groß. Körner sind selten, ufiger Nadeln. Die des Albits und Orthoklases ist = 0. Bei Nephelin ist die G kleiner als bei Plagioklasen, es bilden sich leicht Skelette. Dicke Säulen, sie in Gesteinen vorkommen, bilden sich erst bei sehr langer Dauer der kühlung; in einem bestimmten Temperaturgebiete ist das Kristallisationsvermögen Nephelins sehr groß, und in diesem ist die KG nach der Hauptachse ge-ger, dieses Gebiet liegt in der Nähe des Erstarrungspunktes. (Fig. 35.)

---

[1] G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, p. 145. — [2] Vergl. Centralblatt f. Mineral. '3, 612.

Bei Leucit ist KG und KV wesentlich geringer. Bei Magneti KG klein, aber es bilden sich sehr viele Zentren der Kristallisation. I scheinen Kristallisationsvermögen und Geschwindigkeit je nach dem F sehr verschieden zu sein, wie ja auch bei den Plagioklasen konstati ebenso bei Pyroxenen, daß isomorphe Verbindungen sehr verschied haben können. Ungemein groß ist die KG eisenreicherer Olivine, sie di meinen neueren Versuchen sogar noch größer sein als die des Augits. ergaben Versuche mit gewöhnlichem eisenarmen Olivin ungefähr die Plagioklases. Das Kristallisationsvermögen ist groß, aber es kann si Glas bilden.

In gemengten Schmelzen wachsen die Kristalle mit anderer Gesı keit als in der eigenen Schmelze, und so findet man sogar das umgeke hältnis bei Augit un klas, ebenso bilden in Hohlräumen sel Plagioklasnadeln.

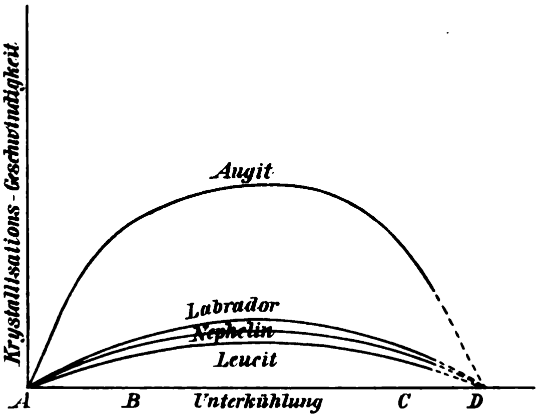


Fig. 35.

Durch die Kenntni stallisationsgeschwindi wir auch in der Lag rechnen, welche Zeit K in einem Erupti ungefähr zu ihre stehung brauchten

Unter normalen nissen würde ein etw 20 mm langer Augitkris der Voraussetzung, daß stallisationsgeschwindi 1' 0.001 — 0.002 mm die meisten Versuche beträgt, 200 Stunden brauchen. Ein ebenso großer Leucit würde jedc viermal soviel Zeit brauchen; oder aber ein Augit von 1 cm Länge braucht 154—208 Stunden, unter größerem Druck (d. h. in größerer Tiefe) vielleic mehr. Ein sehr kleinkörniger Basalt, resp. ein dichter, könnte aber schon in 24 entstehen, seine Gemengteile hätten einen Durchmesser von 0.10—0.25 mm. könnte ein Gabbro von mittlerem Korn binnen zirka 10 Tagen entste jedoch die Viskosität mit dem Druck etwas zunimmt, so könnte in de des Gabbros diese Zahl etwas zu erhöhen sein. Die größeren Leucite de Lava, welche oft 2 cm dick sind, könnten bei Atmosphärendruck sich : zirka 800— 1600 Stunden bilden. Die Berechnung geht aber von der setzung aus, daß die Temperatur während dieser Zeit nur um wenige Konstanz der Temperatur ist Bedingung für größere Kristalle. Hierbei in Berücksichtigung des Umstandes, daß die Kristallisationsgeschwindig dem Lumen des Rohres wächst, jene Zahlen eher geringere sein; m weise wird aber die KG nach Erreichen einer gewissen Kristallgrö geringer.

Vergleicht man die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit der wi Mineralien der Gesteine, so erhält man ungefähr folgende relative Zahl man den Augit mit 20 ansetzt.

Augit	20	Leucit	3—4
Labrador	7	Magnetit	1—2
Olivin	3—10[1]	Sarkolith }	2—3
Nephelin	5	Meionit }	

[1] Bei eisenreichen Olivinen aber vielmehr. 15—20.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist, wie G. TAMMANN[1] und später ..ckARDT[2] gezeigt haben, von Beimengungen sehr beeinflußbar. Bei Mineralien .. bemerken, daß dieselben überhaupt niemals oder fast niemals ganz rein Beimengungen sind, doch scheint der Einfluß kein so großer zu sein.

Von größtem Einfluß ist für die Kristallisation aus Schmelzen die Vis..ität des Mediums; in Hohlräumen einer Schmelze schiessen z. B. Plagio..ristalle sehr schnell an und es bilden sich sehr lange Nadeln.

Während Beimengungen sonst die Kristallisationsgeschwindigkeit herabsetzen, .. Zusätze von wolframsauren Salzen auf die Kristallisation von Orthoklas, .., Leucit beschleunigenden Einfluß, offenbar dadurch, daß die Viskosität .. sie bedeutend verringert wird, denn das Kristallisationsvermögen ist von inneren Reibung und diese wieder von der Temperatur abhängig.

Orthoklas- und Albitkristalle können daher nur dort sich bilden, wo durch ..elzmittel eine mehr leichtflüssige Schmelze erhalten wird. Man erhält über..t aus solchen Schmelzen viel größere Kristalle z. B. bei Glimmer, Tephroit[3], .. die Glasbildung wird verringert oder ganz ausfallen.

In Schmelzen aus Gemengen von Mineralien wird die Viskosität geändert, dies wirkt wieder auf die Kristallisationsgeschwindigkeit ein, es können sich ..olchen z. B. große Plagioklas- und auch Orthoklasleisten bilden, die in ihren ..en Schmelzen nicht entstehen würden.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist natürlich beim Schmelzpunkt Null und zunehmender Unterkühlung wächst sie bis zu einer gewissen Grenze, um .. wieder Null zu werden; nach BAKHUIS-ROOZEBOOM, steigt mit der Unter..lung die Tendenz in das stabilere Gleichgewicht überzugehen, als Gegen..kung tritt die Viskosität auf, die mit der Unterkühlung wächst. Die Stabilität .. unterkühlten Flüssigkeit nimmt also, wenn wir sie durch die Kleinheit der ..allisationsgeschwindigkeit definieren, bei fallender Temperatur zumeist ab und .. wieder zu, um schließlich unendlich groß zu werden.[4]

Die Viskosität des Magmas hängt einerseits ab von seiner chemischen ..mmensetzung im Einklange mit der mineralogischen, von der Durchtränkung[5] .. Wasser und Schmelzmitteln (Mineralisatoren), von der Temperatur und dem ..ck. FeO, MnO, in geringerem Grade MgO und CaO, begünstigen die Dünn..igkeit. K_2O, Na_2O, wirken gegenteilig, ebenso SiO_2, auch Al_2O_3 in größeren ..gen bewirkt Viskosität. Nach J. VOGT[6] fließen Fayalitschlacken, reich an ..SiO_4 ebenso dünn wie Wasser, während saure Al_2O_3-reiche Schlacken die ..nsistenz des Teeres haben.

Über die Viskosität der Gesteine habe ich einige Versuche angestellt; zu .. leichtflüssigen gehören namentlich Basalte, Limburgite, Gabbros, auch Leucit..steine, zu den ganz zähen die sauren Gesteine Granit, Obsidian, auch die ..phelingesteine sind zumeist sehr viskos. Durch den Druck wird (außer bei ..sser) die Viskosität gesteigert, aber da hier das Wasser nicht entweichen kann ..d auch die Mineralisatoren anwesend sind, so dürfte dadurch wieder die Vis..sität verringert werden.

Der Druck übt auf die Viskosität von Flüssigkeiten Einfluß und zwar er..öht er sie, dagegen wird durch Wasser bei Druck die innere Reibung geringer. Ein Zusatz von Salz bedingt einen Übergang zu dem umgekehrten Verhältnis, nach welchem die Reibung mit dem Druck wächst. Die Zunahme ist nach R. COHEN[7] bei konzentrierten Lösungen dem Drucke nahezu proportional und ist kleiner als ein Prozent für 100 Atm.

Wenden wir dies auf die Viskosität unter Druck befindlicher Magmen an,

---

[1] G. TAMMANN, Kristallisieren u. Schmelzen p. 145, A. BOGOJAWLENSKY Z. f. phys. Ch. XXVII, 1898, 585. — [2] Z. f. phys. Chem. XLIII 1903. — [3] Vergl. C. DOELTER, Centralblatt f. Mineral. 1903, p. 617. — [4] Heterogene Gleichgewichte, p. 79. — [5] G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. B. 21, 1902, p. 217. — [6] Silikatschmelzlösungen I u. II, 163. — [7] Wiedem. Annal. 1892, 45, 666.

so dürfte das Wasser vielleicht weniger in Betracht kommen, weil die des Wassers (vgl. R. COHEN und G. TAMMANN, Zeitschr. f. phys. Chemie X\ bis 800 Atmosphären abnimmt, erst dann zunimmt. Das Druckmini Viskosität des Wassers verschiebt sich bei steigender Temperatur de: zu kleineren Druckwerten. Dagegen würden Chlorcalcium-, Chlornatri Schmelzen oder solche mit Fluoriden, Boraten eher viskoser werden, al wöhnlichem Druck; da ein Lakkolith wohl einem Druck bis 2—30 sphären (entsprechend einer Schicht von 7500—11000 m) ausgesetzt w(so könnte die Viskosität, vorausgesetzt, daß sie auch bei solchen Dru portional steigt, was zweifelhaft ist, immerhin sich um 20—30 % änd Beobachtungen in der Natur zeigen, daß unter hohem Druck entstandei gesteine seltener feine Apophysen in das Nebengestein senden; da ab und die Mineralisatoren überhaupt die Viskosität herabsetzen, so sin gesteine doch weniger viskos, wenn der Druck nicht sehr hoch ist.

Einfluß des Druckes auf die Kristallisationsgeschwindigk Druck ist nicht unmittelbar von großem Einflusse, bei Gesteinen dürftei zurückgehaltene Wasser und die Mineralisatoren wirken. Auch die C. OETLINGS zeigen, daß Druck ohne Einfluß auf die Kristallisationsgesch sein kann.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist auch in kleinen Gefäßen ge ist abhängig, wie G. TAMMANN zeigt, innerhalb gewisser Grenzen von de messer der angewandten Röhren; in der Natur und bei Versuchen b wir, daß in kleineren kleinere Kristalle sich b mehr Tendenz zu glas bildung besteht. Klein zeigen dies, die Abkühlı ihnen eine raschere, s aber doch oft größere P (oft parallel angeordne bilden sich in dem Te gebiet in der Nähe des punktes (s. Fig. 35). Die warum in größeren Gei Kristallisation rascher foı ist in Konzentrationskoı strömen zu suchen, die auch Einfluß auf die A der Kristalle. Der Einfluı fässes dürfte namentlich l haltigen Schmelzen, den \ nach zu urteilen, in betrach

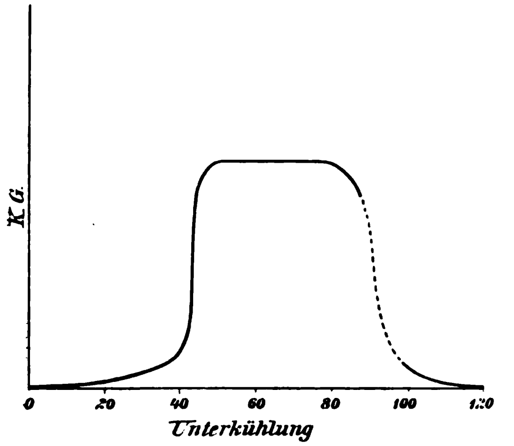


Fig. 36.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit in gemischten Scl — Vermittelst des Kristallisationsmikroskopes stellte ich auch Versu das Wachstum der Kristalle in gemengten Silikatschmelzen an. Hier Labradore schneller als in ihrer reinen Schmelze, Augite dagegen wenigı Die Kurve für die Kristallationsgeschwindigkeit des Augites, welchei einer Schmelze von 5 Olivin, 35 Labradorit und 60 Augit bildete, etwas andere Form als die in Fig. 35. Bei einer Unterkühlung bildeten sich nur sehr kleine Kristalle, bei 60—80° sehr lange Na später dicker wurden, dann fällt plötzlich die Geschwindigkeit seh (Fig. 36.)

Das spontane Kristallisationsvermögen.

Viele flüssige Körper lassen sich in Zustandspunkten unterhalb ihrer Schmelz- 'e realisieren,[1] diese Fähigkeit sich unterkühlen zu lassen ist auch bei ver- edenen geschmolzenen Mineralien verschieden. Durch die Arbeiten G. TAMMANNS gezeigt worden, daß der wesentliche Faktor, von dem die Unterkühlungs- gkeit abhängt, die spontane Kristallisationsfähigkeit ist, und ein zweiter Faktor die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit.

Die Messung des spontanen Kristallisationsvermögens ist bei Mineralien en ihrer hohen Schmelzpunkte viel schwieriger durchführbar als bei organischen stanzen und es liegen auch keine genauen Messungen vor. Wahrscheinlich fte auch hier wie bei den von G. TAMMANN untersuchten Substanzen die nzahl bei verschiedenen Mineralien auch größere Unterschiede zeigen, aber den Silikaten läßt sich doch der Schluß ziehen, daß die Unterschiede der zelnen Silikate erheblichere sind; es gibt Silikate, deren spontanes Kristallisations- mögen sehr groß ist und auch solche, bei denen es Null ist, namentlich gilt teres bei sauren Silikaten.

Bei der Bildung von Kristallen aus einer Schmelze tritt die neue Phase ner nur an einzelnen Punkten der bestehenden ein, auf was J. W. GIBBS auf- ksam gemacht hat,[2] doch ist oft die Zahl der Kristallisationszentren an der nzfläche viel erheblicher als in der Schmelze selbst. Gemessen wird das stallisationsvermögen durch die Zahl der spontan entstehenden Kristallisations- tren in der Gewichtseinheit der unterkühlten Flüssigkeit pro Zeiteinheit bei ebener Temperatur (G. TAMMANN).

Nach J. W. GIBBS ist das Maß der Stabilität einer unterkühlten Flüssigkeit Entropiedifferenz plus der Energie der Oberflächenbildung dividiert durch die olute Temperatur, dieses Maß ist nach G. TAMMANN in praxi nicht anwendbar, gegen bietet sich durch Abzählung der Punkte pro Zeit- und Gewichtseinheit, denen die Umwandlung vor sich geht, ein empirisches Maß der nicht absolut bilen Systeme.[3] Die Stabilität der unterkühlten Schmelze, gemessen durch die iproke Kernzahl, nimmt mit der Unterkühlung zunächst ab und dann wieder die Kernzahl wächst daher mit der Entfernung von dem Schmelzpunkt, um ter wieder abzunehmen. Diese Beobachtung G. TAMMANNS gilt wohl auch die bisher untersuchten Mineralien.

Ähnlich wie bei den von G. TAMMANN untersuchten organischen Substanzen die Kernzahl bei verschiedenen Temperaturen sehr verschieden. Sie wächst ächst mit der Entfernung vom Schmelzpunkt, um dann plötzlich sehr groß zu rden, bei weiterer Unterkühlung schnell gering zu werden. Bei rascher Ab- lung wird das kleine Gebiet großer Kernzahlen rasch durchschritten und der rper glasig erstarren. Das Gebiet großer Kernzahl liegt dann z. B. bei Augit, gnetit dort, wo die Beweglichkeit größer ist, während bei Orthoklas, Albit Flüssigkeitsteilchen gerade bei Temperaturen, wo sie die größte Kernzahl weisen sollten, bereits die Beweglichkeit verloren haben, es tritt dann keine istallisation ein.

Interessant ist auch die Frage, ob es unter den aus Schmelzfluß kristalli- renden Mineralien viele gibt, welche sich im glasigen (amorphen festen) Zu- nde erhalten lassen. Während nun G. TAMMANN bei 153 Stoffen nur 59 o 38 %) im glasigen Zustand bei möglichst schneller Abkühlung erhalten nte, sind bei den untersuchten Mineralien fast alle glasig zu erhalten. Nur rund, Magnetit, Olivin und Augit sind schwer glasig zu erhalten, insbesondere ere. Manche Silikate sind dagegen beim raschen Erstarren aus ihren Schmelzen rhaupt nur glasig zu erhalten.

---

1 G. TAMMANN, Z. f. phys. Ch. XXV, 1898, 442. — 2 G. TAMMANN, Kristallisieren Schmelzen, p. 149. — 3 G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, p. 156.

Demnach ist das Bestreben der meisten bisher untersuchten Mineral: handen, glasig zu erstarren, insbesondere gilt das für Silikate. Der Grui in der großen inneren Reibung ihrer Schmelzen.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit und das Kristallisationsvermög von der Viskosität (inneren Reibung) abhängig. Vermindert man di wachsen beide; daher kann man bei Silikaten, welche sonst nur glasig a sehr langsamer Abkühlung erhalten werden, Kristalle erhalten, wenn mar Zusätze von geringer Viskosität die innere Reibung der Schmelze ver Auf diese Weise ist es gelungen, Körper wie Albit, Orthoklas, welche son kristallisieren, durch gewisse Zusätze, wie Wolframsäure und wolframsaur molybdänsaure Salze aus Schmelzen kristallisiert zu erhalten, obgleich eine ch Einwirkung nicht stattfindet. Teilweise hängt jene Wirkung noch mit der S punktserniedrigung zusammen, da die Stabilität mit der Temperatur sich ve

Dieselben Silikate kristallisieren aber auch aus Schmelzen gemengter bei welchen die Viskosität sehr gering ist.

Die Ursache, warum jene Körper nicht zur Kristallisation gebracht können, liegt darin, daß die Flüssigkeitsteilchen gerade bei Temperatur denen die Fähigkeit zur Kristallisation am grössten ist, infolge der Vi keine Beweglichkeit mehr haben, daher die Gruppierung der Moleküle nic möglich ist. Die innere Reibung ist von der Temperatur abhängig, sie bei jenen Substanzen sehr schnell bei fallender Temperatur, und gera Maximum der Kernzahl würde mit einer Temperaturgrenze zusammenfall welcher die innere Reibung sehr groß ist.

Dort wo Schmelzmittel einwirken, findet keine Glasbildung statt. etwas noch von dem ersteren Teile vorhanden sind, wir haben es h einer Lösung zu tun, das Silikat kristallisiert aus dem Lösungsmittel, welch eben mit dem Mineralisator zusammenfällt, der die Rolle des Wassers Während das Silikat die Tendenz hat, als Glas zu erstarren (denn alle lassen sich im glasigen Zustande erhalten), hört diese zumeist auf bei Ge der »Mineralisatoren«.

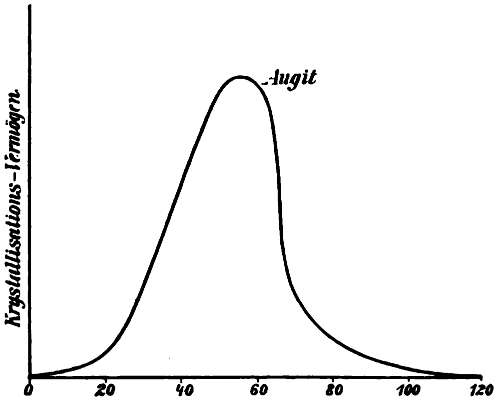


Fig. 37. Kristallisationsvermögen bei Augit.

Wie wir sehen werden, Kristallisationsvermögen a Wichtigkeit für die Aussche folge; ich gebe hier ei meinen Erfahrungen ber Reihenfolge:

1. Korund (?), Eise Spinell.

2. Magnetit, Olivin, Hyp Augit.

3. Nephelin, Anorthit.

4. Labrador, Leucit.

5. Diopsid.

6. An diese reihen si Mineralien an, deren K sationsvermögen null ist. Orthoklas, Quarz. Das K sationsvermögen von Augiten scheint gering zu s Akmit ist es fast null. (F

Wirkung des Druckes. Der Druck wirkt nach G. Tammann nic stark auf die Kristallisation ein; Druck kann die Abkühlung nicht ersetze es könnte sich daher bei rascher Abkühlung auch unter Druck Glas Wenn also die Wirkung des Druckes auf die Stabilität unterkühlter Flüssi

e bedeutende ist, so sollte man in der Natur auch unter hohem Druck ldete Gläser finden können. In der Natur finden wir aber nirgends Gläser lassen, welche hohem Druck unterworfen waren. Die sogenannten Tiefen-sine zeigen niemals Reste eines glasigen Anteiles (Glasbasis).

Man findet jedoch solche bei einzelnen rasch abgekühlten Ganggesteinen, den Monchiquiten, welche jedenfalls unter einem größeren Druck entstanden . Auch manche Pechsteine können unter Druck entstanden sein, wenn auch t bei hohem. Granit von Predazzo zeigt in den höheren Teilen Glas-chlüsse.

Die Experimente C. Oetlings[1] haben nun gezeigt, daß bei rascher Ab-ung auch unter höheren Drucken Glas gebildet werden kann.

C. Oetling hat in einem besonderen Apparat bei Drucken bis zu fast Atm. verschiedene Gesteine untersucht. Bei den Versuchen bildeten sich auf-nd viel Gläser, jedenfalls nicht mehr Kristalle als bei Schmelzversuchen unter Druck einer Atmosphäre. Allerdings war die Abkühlung der Schmelze eine asche, wie ich vermute; aber aus den Versuchen geht jedenfalls hervor, daß r Druck Glasbildung möglich ist. Nun war allerdings der angewandte Druck bedeutender; Druck kann aber gegenteilig wirken, da die Viskosität erhöht len kann.

Bei sehr bedeutendem Druck wird sich in der Natur jedoch Glas nicht en, da die Abkühlung in tieferen Schichten wegen der höheren Außentemperatur viel langsamere ist und auch der Einfluß des Wassers und der Mineralisatoren wachsendem Druck größer wird. Immerhin zeigt die Erfahrung, daß es nicht :ht, dem Druck großen Einfluß bei der Mineralbildung zuzuschreiben.

J. Morozewicz, welcher den Einfluß der Mineralisatoren verneint, will dem Druck sogar Eigenschaft zuschreiben, Mineralien wie Quarz, Orthoklas, die sich in Schmelzen bei gewöhn-m Druck nicht bilden, zu erzeugen. (G. Tschermaks Min.-petr. Mitt. 1899, 18.)

Wenn in der Natur Gesteinsgläser unter Druck sich garnicht oder nur ganz nahmsweise bildeten, so hängt dies mehr mit der langsamen Abkühlung solcher tatmassen und der Durchtränkung mit Wasser und verschiedenen Verbindungen neralisatoren) ab, welche die Bildung von Glas verhindern. Wo solche nicht handen sind und auch die Abkühlung eine relativ schnelle ist, kann sich auch er Druck Glas bilden. Auf die Ausscheidungsfolge scheint Druck wenig Ein-i zu haben (siehe Nachtrag).

Die Struktur der Eruptivgesteine.

Drei Faktoren bedingen die Struktur: Temperatur, Druck, chemische Zu-mensetzung. Vor allem ist sie eine Funktion der Temperatur. Wir wissen, 3 die Kristallisation von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig ist, da ja ; Kristallisationsvermögen und die Kristallisationsgeschwindigkeit von ihr ab-ıgen. Von der größten Wichtigkeit ist der Grad der Unterkühlung, hier wirken ın in übersättigten Lösungen präexistierende Kristalle als Kristallkeime mit. : Übersättigung ist auch von der chemischen Zusammensetzung abhängig. Bei sischen Magmen ist sie geringer als bei sauren, daher zeigen letztere (Aplit) ıfiger plötzliche Kristallisation als basische, bei denen die einzelnen Bestand-le innerhalb größerer Temperaturintervalle sich bildeten. Auf die Abkühlungs-schwindigkeit wirkt auch die Masse des Gesteins.

Wenn die Kristallisation rasch vor sich geht, so bilden sich feinkörnige ıssen, bei langsamerer zeigen jedoch die Kristalle je nach dem Unterkühlungs-biet verschiedene Ausbildung. In dem Gebiet *A* und *B* bilden sich größere istalle, zwischen welchen Glas enthalten ist. Dieses kann in dem Gebiet *D*

[1] G. Tschermaks Min.-petrogr. Mitt. Bd. 17, 1898, 331.

(Fig. 34) zu einem feinkörnigen Aggregat umgewandelt werden. Daß an den Gefässwänden sich einzelne größere Kristalle bilden, sahen wir bereits, ähnliches findet auch in Gängen statt. Es muß daher an der Abkühlungsfläche sich nicht notwendigerweise ein feinkörniges Gemenge finden, denn es bildet sich nach dem früheren bei sehr hohem Betrage der Unterkühlung.

Bei Schmelzen beobachtete ich vielfach an den Tiegelwänden porphyrartige Struktur mit etwas Glas, im Innern körnige Struktur.

Ferner ist die Struktur wesentlich abhängig von dem Druck; unter hohem Druck gebildete Mineralien können zum Teil bei Druckverminderung infolge des nun niederen Schmelzpunktes wieder flüssig werden, durch Druckschwankungen wird die Struktur beeinflußt.

Die Porphyrstruktur, welche für die meisten Eruptivgesteine charakteristisch ist, wird durch Druckveränderung erzeugt; es zerfällt dann die Mineralbildung in zwei Perioden, von welchen eine unter höherem Druck stand, die andere unter normalem. Der Druck wirkt aber nur indirekt, hat aber Einfluß auf die Übersättigung; bei Entlastung kann rasche Kristallisation eintreten.

Da die Übersättigung großen Einfluß auf die Struktur der Gesteine hat, jene aber von der chemischen Zusammensetzung abhängig ist, so ergeben sich Beziehungen zwischen letzterer und der Struktur, die noch nicht genügend eruiert sind. Saure Magmen scheinen stärker übersättigt zu sein als basische. Gewisse Mischungen zeigen auch die sogenannte Eutektstruktur, z. B. Pegmatit; hier spielen aber die Mineralisatoren und Wasser eine Rolle, auch die Quarzporphyrgrundmasse ist unter Zuhilfenahme von jenen zu stande gekommen.

Kapitel XII.

Das Verhalten geschmolzener Silikate. Die Silikatschmelzlösungen.

Bei dem Studium der Silikatschmelzen haben wir zu unterscheiden: solche, bei denen nur Silikate sowie die in den Gesteinen auftretenden Oxyde, Aluminate etc. mitwirken und solche, bei denen andere flüssige Stoffe neben Silikaten vorhanden sind, die sogenannten Mineralisatoren: Chloride, Fluoride, Wolframsäure, Borsäure; zu diesen gehören auch die bei unseren Versuchen nicht realisierbaren wasserhaltigen Silikatschmelzen, welche nur unter Druck wirken können.

Vergleicht man die ersteren, so findet man, daß sie mit den Schlacken sowie auch mit den Laven, allgemein gesagt, mit den Ergußgesteinen große Ähnlichkeit haben, man kommt aber zu dem Resultate, dass solche Produkte mit den chemisch sonst identen körnig-kristallinen Gesteinen wenig Ähnlichkeit haben, eine große Anzahl von Mineralien kann sich auf diesem Wege nicht bilden, z. B. Glimmer, Quarz, Sodalith, Granat, Wollastonit, im Gegenteil diese Mineralien zerfallen bei höheren Temperaturen in hylotrope Gruppen oder wandeln sich wie Quarz und Wollastonit in polymorphe Modifikationen um.

Silikatschmelzen mit Mineralisatoren.[1] — Durch Zusatz von Schmelz-

[1] J. MOROZEWICZ möchte diesen Ausdruck überhaupt abgeschafft wissen (Tsch. Min. Mitt., Bd. **18**, 1899, p. 8), es ist nun richtig, daß früher diese Bezeichnung oft in allgemeiner, wenig präziser Form angewendet wurde, und gegen eine solche Verallgemeinerung wird man sich mit Recht wenden. — Wenn jedoch J. MOROZEWICZ gar den Einfluß der Zusätze auf die Mineralbildung in Gesteinen ganz leugnet und dagegen behauptet, daß in den natürlichen Gesteinen nicht die konstatierten Mineralisatoren, sondern der Druck maßgebend sei, so wird diese Behauptung nicht nur durch viele Experimente (vergl. K. BAUER N. J. f. Min. Beil., Bd. **12**, 1899) und selbst durch seine eigenen widerlegt, sondern die neueren Forschungen ergaben, daß allseitiger Druck nur einen sehr geringen Einfluß auf die Ausscheidung von Silikaten ausübt.

können sich eine Reihe von Mineralien bilden, welche in trockenen lzen nicht entstehen, man hat jene Salze daher Mineralisatoren genannt ; minéralisateurs, richtiger Kristallisationsagentien), da unter ihrem Einfluße ;olche Verbindungen kristallisieren, die ohne sie nur selten oder überhaupt entstehen.

Die Einwirkung der Mineralisatoren. — Als solche gelten speziell ›nnen nur diejenigen in Betracht kommen, die in der Natur beobachtet nöglich sind): die Chloride von Ca, Mg, Mn, Al, Si; die Fluoride von Ca, Mg, Si; die Wolframiate des K, Li; die Borate von Mg, Ca, Na, auch Phosphate. Da aber in der Schmelze die Salze dissoziiert sind, so haben wir eigent- ur den Einfluß von Chlor, Fluor, Wolframsäure und Borsäure zu betrachten.

Erklärung des Einflusses der Mineralisatoren.

1. Der wichtigste Einfluß der Mineralisatoren ist der, die Schmelztemperatur niedrigen, und aus dieser Erniedrigung läßt sich die Bildung von vielen alien erklären, und zwar vielfach von solchen, welche sich aus trockenen elzen nicht ausscheiden, da sie bei hohen Temperaturen nicht stabil sind. Die Schmelzpunkterniedrigung bei Gemengen von Chloriden, Fluoriden, en etc. und Silikaten ist eine sehr bedeutende.

Genaue Untersuchungen liegen bisher darüber nicht vor, jedenfalls ist aber die Analogie einer solchen Schmelzlösung eines Silikats in Borat, Chlorid Fluorid mit einer wässerigen verdünnten Lösung eine viel größere als bei nmenschmelzen von trockenen Silikaten und dürfte hier das RAOULT-VAN'T sche Gesetz wie die Formel (p. 19)

$$t = \frac{m}{M} \times \frac{0 \cdot 02\, T^2}{q}$$

ndbar sein. Versuche darüber müssen erst noch ausgeführt werden, aber Tatsache der ganz bedeutenden Schmelzpunktherabsetzung des Silikates ist stritten.

Einfluß der Schmelzpunktserniedrigung auf die Bildung poly- pher Arten. — Es kann $CaSiO_3$ bei hoher Temperatur über 1200° sich als hexagonales Kalksilikat abscheiden, durch Zusatz von Fluorcalcium oder borsaurem Natron wird die Schmelz- resp. Erstarrungstemperatur um 2—300° edrigt, es kann sich monokliner Wollastonit bilden. Quarz scheidet sich über ° nicht aus, man erhält nur Tridymit, durch Schmelzpunktserniedrigung bei atz von Lithiummolybdat erhielt P. HAUTEFEUILLE Quarz.

In den granitischen Gesteinen ist der Quarz der zuletzt gebildete Bestand- , er dürfte sich daher bei einer verhältnismäßig geringen Temperatur abge- ieden haben, die wohl zwischen 600—800° geschätzt werden kann, hier spielt r das Wasser eine bedeutende Rolle, die nicht experimentell gemessen werden in. Nach Sv. ARRHENIUS ist Wasser bei hoher Temperatur eine starke Säure, die Kieselsäure aus ihren Verbindungen verdrängen kann, bei niedriger Tem- ratur tritt das Gegenteil ein, vielleicht ist zum Teil die Bildung des Quarzes rauf zurückzuführen.

Von Wichtigkeit ist die Schmelzpunktserniedrigung für die Bildung von igit und Hornblende.

2. Der Einfluß der Konzentration ist ein großer, doch fehlen einschlägige rsuche. Bei starken Zusätzen erfolgt in manchen Fällen chemische Reaktion ischen dem Silikat und dem betreffenden Mineralisator, und dies dürfte z. B. i der Glimmerbildung eintreten, sicher bei der Bildung des Mangangranats nach . GORGEU.

Synthese von Mineralien durch Zugabe von Schmelzmitteln. dem eben genannten und anderen Fällen tritt das Schmelzmittel mit in die aktion ein.

Solche Fälle sind im allgemeinen nicht sehr häufig. Ca-Phosphat mit zusammengeschmolzen, gibt Apatit. In manchen Fällen, z. B. bei Zusam schmelzen mit Fluoriden, treten diese nur in eine Zwischenreaktion ein, sch aber bei einer zweiten Reaktion wieder aus; in manchen Fällen, z. B. bei Glimm wird etwas Fluor aufgenommen. Die Reaktion, welche zur Darstellung des glimmers aus Andalusit führt unter Einwirkung von Fluoraluminium und K_2S ist sehr kompliziert und dürfte wahrscheinlich in mehrere aufeinander folge zerfallen.[1]

Weitere Synthesen mit doppelter Umsetzung gehören zum Teil auch hie bei diesen spielen reziproke Salzpaare eine Rolle.[2] Indessen ist es mög daß bei einigen Synthesen von Silikaten ähnliche Reaktionen, wie sie W. Meyerho behandelt, unterlaufen.

W. Meyerhoffer[3] hat seine Studien über reziproke Salzpaare auch einige Mineralsynthesen durch Schmelzfluß ausgedehnt. Nehmen wir die S thesen des Scheelits durch Zusammenschmelzen von Na_2WO_4 mit Übersch von $CaCl_2$. Das Salzpaar $Na_2WO_4 + CaCl_2$ ist bei gewöhnlicher Temper instabil, einmal wegen der Schwerlöslichkeit des $CaWO_4$ und dann auch we der durch das leicht lösliche $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ voraussichtlich sehr herabgedrück Löslichkeit des NaCl. Daß es bei höheren Temperaturen auch instabil ist, fo aus der Synthese des Scheelits durch Zusammenschmelzen von Na_2WO_4 u $CaCl_2$, Zusatz von NaCl begünstigt die Bildung aus $CaWO_4$. Läge eine inko gruente Schmelze vor, so müßte Zusatz von NaCl das am Boden liegen $CaWO_4$ vermindern, während wenn $CaWO_4 + NaCl$ stabil sind, die Anwesenh desselben offenbar die Umsetzung $NaWO_4 + CaCl_2$ begünstigen wird. Eben ist bei der Synthese von $MnWO_4$ das Salzpaar $MnWO_4 + NaCl$ bei ho Temperatur sicher stabil. (Vergl. Kap. XX.)

Eine Reihe von Synthesen wurde auf ähnliche Weise durchgeführt.

So erhielt M. Lechartier[4] verschiedene Pyroxen- und Olivinvarietäten durc Einwirkung von $MgCl_2$, von $CaCl_2$ und $MnCl_2$ auf SiO_2. Bei höherer Temperat bildet sich Olivin, bei etwas niederer Augit. Auf ähnliche Weise hat P. Hautefeuill durch die Reaktion $H_2O + MgCl_2 + MgO + SiO_2 = Mg_2SiO_4 + 2\,HCl$ Olivi erzeugt. J. Lemberg erhielt ungefähr folgende Reaktion:

$Na_2Al_2Si_2O_8 + CaCl_2 = CaAl_2Si_2O_8 + Na_2Cl_2$, das Salzpaar $NaAlSiO_4 +$ $CaCl_2$ ist hier instabil, dagegen ist das letztere stabiler. Hierher gehört auc die Synthese des Granats nach A. Gorgeu[5] durch Einwirkung von Überschu von $MnCl_2$ auf Al_2O_3, $3\,SiO_2$, wobei sich außer $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ auch die Sal Mn_2SiO_4 und $MnSiO_3$ bildeten, außerdem fand Umtausch von Cl_2 durch O st und Bildung von HCl. Es wäre von Interesse diese Reaktionen im Sinne de physikalischen Chemie weiter zu verfolgen, dazu sind neue Versuche nötig.

3. Durch Zusatz eines Mineralisators, welcher ja zumeist ein Salz ist, wir der Dissoziationsgrad geändert, und es tritt Löslichkeitsbeeinflussung ein, je nach dem das zugesetzte Salz ein gemeinschaftliches Ion hat oder nicht (nach de W. Nernstschen Gesetze). Wenn wir nun beispielsweise zu einem Magnesia silikat Chlormagnesium zusetzen, so wird die Löslichkeit vermindert. Bei Zusatz von Fluorcalcium würde das Gegenteil eintreten. Es wird also unter Umständen eine verdünntere Lösung hergestellt, aus der sich Kristalle besser ausscheiden können, daher die Wirkung der Zusätze als Kristallisatoren. Andererseits be-

---

[1] G. Tschermaks Min.-petr. Mitt. 1889, 67 (C. Doelter). — [2] Vergl. W. Meyerhoffer, Z. f. phys. Chem. XXXVIII, 1901, p. 307. — [3] Z. f. phys. Chem. XXXVIII, 1901 p. 323. — [4] C. R. **67**, 71, 1868. — [5] C. R. **101**, 1884.

htet man auch wirklich, daß Zusatz des Chlorides desjenigen Metalls, welches im Silikat vorhanden ist, nur durch Erniedrigung des Schmelzpunktes wirkt.

4. Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit und das ›tallisationsvermögen durch Herabsetzung der inneren Reibung kosität). In sehr vielen Fällen ist der Einfluß der Mineralisatoren nur ein derer, daß die Schmelze dünnflüssiger, weniger viskos ist, die Kristallisationshwindigkeit der betreffenden Verbindungen ist nun abhängig von dem Medium, halb dessen sich dieselben abscheiden (siehe p. 109 bei Kristallisationshwindigkeit); Albit, Orthoklas scheiden sich aus ihrer Schmelze nicht ab, da ieser viskosen Schmelze die Kristallisationsgeschwindigkeit = 0 ist.

Zusätze von Wolframiaten vermindern die Viskosität, die Kristallisationshwindigkeit ist dann merklich, ebenso das Kristallisationsvermögen größer. Schmelzen, welche neben jenen Silikaten noch das Augit- oder Olivinmolekül alten, können sich erstere ausscheiden, wie ich bei vielen Versuchen feststellte; dürfte hauptsächlich dadurch hervorgerufen sein, daß die Viskosität der nelze erniedrigt wird, z. B. bei der Leucitbildung wirkt hauptsächlich die ere Kristallisationsgeschwindigkeit.

5. Katalytische Wirkung. — Die Mineralisatoren können als Katalyren wirken, wenn wir unter letzteren, der neuerdings üblichen Definition folgend, ktionsbeschleuniger verstehen. Insbesondere scheinen für die Chloride und ›ride das Chlor resp. Fluor sowohl gasförmig als auch in dissoziierten Lösungen lytisch zu wirken. Dieser katalytische Einfluß scheint oft bedeutend, da er uch ohne Messungen, die bisher fehlen, konstatiert wurde.

Oft handelt es sich allerdings nicht um eine chemische Umsetzung, sondern Beschleunigung der Kristallisationsgeschwindigkeit. Wenn beispielsweise Ton: im amorphen Zustande durch Fluoride in kristallisierte umgewandelt wird, liegt der wirkliche Grund darin, daß der Schmelzpunkt herabgesetzt wird, dann in dieser weniger viskosen Schmelze die Kristallisationsgeschwindigkeit verırt wird, während sie in geschmolzenem Korund sehr klein ist; das Fluorid ist ein ktionsbeschleuniger. Ähnlich wirkt Wolframsäure als Reaktionsbeschleuniger.[1]

Einfluß des Wassers.

Die Rolle des Wassers im Magma ist eine zweifache:

1. Herabsetzung des Schmelzpunktes, das zeigen die Versuche von C. Barus l. unten) und auch ein Versuch von F. Fouqué und A. Michel-Lévy, die Granit er Einwirkung von Wasserdampf bei 1000° schmolzen, statt bei 1250°.

2. Chemische Wirkung. Auf diese hat Sv. Arrhenius[2] zuerst aufmerksam nacht. Das Wasser ist bei gewöhnlicher Temperatur eine schwache Säure, bei oo° aber eine starke; bei Kieselsäure ist dies umgekehrt. Bei hoher Temperatur, er 1000°, verdrängt das Wasser die Kieselsäure aus ihren Verbindungen, bei ıkender Temperatur tritt das Gegenteil ein, das Wasser wird frei. Demnach wird es n der Temperatur abhängen, ob sich ein basisches Hydrat oder ein Silikat bildet; i niedriger Temperatur, d. h. bei der Abkühlung einer Magmamasse wird letzteres r Fall sein, die näheren Verhältnisse entziehen sich unserer Kenntnis, insbendere ob auch der Druck einen Einfluß ausübt.

3. Endlich wäre die Rolle des Wassers zu berücksichtigen, auf die C. Barus[3] ngewiesen hat. Obgleich die von ihm gezogenen Schlüsse schon aus geologi-

---

[1] J. Morozewicz bezeichnet als katalytische Reaktionen solche, bei denen ein Stoff eine termediäre Rolle spielt und nicht zur Zusammensetzung des Endproduktes gehört. Min.-petr. itt. 18, 1899. Nach neueren Anschauungen ist für den Begriff Katalysator wesentlich nur seine ne Reaktion beschleunigende Rolle, ohne Rücksicht darauf, wie diese seine Wirkung zuande kommt. — [2] Geolog. Fören. 1900, Stockholm. Kosmische Physik, I, 312, Leipzig bei irzel. — [3] Physik. Z. I, 1899, 1.

schen Gründen kaum akzeptiert werden dürfen, ist doch der von ihm geführte Versuch von Interesse.

Glas soll nach ihm ein Colloid sein und hat, wie viele solche, die Ei schaft, bei geeigneter Temperatur im Wasser aufzuquellen, um sich bei hö Temperatur wieder zu klarer Lösung aufzulösen (bei 210° bei genügendem D Er schließt daraus, daß in Gegenwart von Wasser und bei einer geeigneten steinsart die Verflüssigungsmöglichkeit schon bei 5—6 km Tiefe denkbar (wofür aber die petrographischen Verhältnisse der Gesteine nicht sprechen), könnte auf diese Weise eine lokale Wärmequelle gebildet werden, die kanischer Art ist.

4. Das Wasser wird auch den Dissoziationsgrad der damit gemischten S wesentlich verändern, da wir ja wissen, daß Wasser als Lösungsmittel eine exzeptionelle Stellung einnimmt, indem es ja in besonderem Maße die Fähig besitzt, die in ihm gelösten Stoffe elektrolytisch zu dissoziieren, daher die Io im Wasser eine ganz besonders große Löslichkeit besitzen.[1] Es wird daher wasserhaltigen Magma der Prozeß der Mineralbildung oft in anderer Weise sich gehen, als in wasserfreien Schmelzen, mit welchen wir bei unseren Versuch operieren.

Viel schwieriger zu erklären sind die Vorgänge, welche in größeren Tie der Erde bei der Erstarrung der granitischen-syenitischen Gesteine sich abspie Hier hat das unter Druck befindliche Wasser einen großen Einfluß. Wir hab es aber nicht nur mit Wasser, sondern mit einer Reihe von dissoziierten Stoffen tun, deren Spuren wir in akzessorischen Mineralien wiederfinden. Es sind die frü genannten Verbindungen, die wir als agents minéralisatenrs kennen gelernt hab

Die vielen Versuche, welche von französischen Forschern, P. Hautefeu E. Frémy, F. Fouqué, A. Michel-Lévy und auch von mir mit Zuhilfenah von agents minéralisateurs durchgeführt wurden, haben sicher eine gewisse Ä lichkeit mit den Erstarrungsvorgängen aus sogen. Tiefengesteinen, da eine Re von Mineralien erhalten wurden, die in diesen sich finden und die bei trock Schmelzflüssen nicht entstehen: Quarz, Orthoklas, Albit, Granat, Glimmer; a es fehlte vor allem hier ein wichtiger Faktor, der Druck, der allerdings n indirekt wirkt, indem er das Wasser am Entweichen hindert; denn das Fehl des Wassers unter Druck verändert die Versuchsbedingungen. Eine große Analog mit natürlichen Vorgängen haben Versuche, die unter hohem Druck in Lösung bei über 500° ausgeführt wurden, zuerst bei niedrigeren Temperaturen v G. A. Daubrée, dann namentlich von Ch. Friedel und E. Sarasin in ihrer berühmt Eisenröhre durchgeführt worden; später hat u. a. E. Baur genauere Versuche ähnlicher Weise durchgeführt.

Bei den letzteren Versuchen ist aber niemals ein wirklicher Schmelzfl durchgeführt worden, sondern es handelt sich eigentlich nur um wässerige Lösung bei erhöhtem Druck in höherer Temperatur, wenngleich gewisse Vorgänge b der Bildung der Pegmatite große Ähnlichkeit mit den Bedingungen zeigen, di bei den Versuchen E. Baurs[2] herrschten (vergl. Kap. XXI).

F. Loewinson-Lessing[3] hat auch die Rolle des Druckes bei der Kristalli sation besprochen, er betont mit Recht, daß der Druck zur Beibehaltung i Magma des Wasserdampfes und der agents minéralisateurs und folglich zu ihrer Teilnahme bei den Kristallisationsvorgängen beiträgt, er kann auch die Aus scheidung flüchtiger Bestandteile und die Dissoziation der bei hoher Temperatur sich spaltenden Verbindungen hindern; dieser Einfluß sowie die von demselben Autor betonte, auf die Differentation wirkende Förderung der Spaltung etc. dürften jedoch weniger wichtig sein. (Congrès géol. VII. Petersbourg 1899, 354.)

---

[1] W. Nernst, Theoret. Chem. IV. Aufl., p. 534. — [2] Z. f. physikal. Chem. XLII, 1903, 567. — [3] l. c., p. 355.

Verschiedenheit der Ausscheidungsperioden und Einfluß der- lben auf das chemische Gleichgewicht. — Bei Tiefengesteinen geht die scheidung zwar auch bei verschiedenem Druck, verschiedener Temperatur vor t, aber man kann hierbei nicht zweierlei Perioden der Ausscheidung unter- eiden, wie bei Ergußgesteinen, die ganz verschiedene Bedingungen aufweisen, intratellurische, in welcher die Ausscheidung unter Druck und in Gegenwart Wasser und Mineralisatoren vor sich ging, wahrscheinlich bei ungemein lang- sinkender Temperatur und die zweite Periode der Erstarrung an der Oberfläche, che bei verhältnismäßig rasch fallender Temperatur stattfand unter gewöhn- em Atmosphärendruck und in welcher Wasser und Mineralisatoren einen sehr ingen Einfluß haben konnten; die Vorgänge dieser Erstarrungsperiode können experimentell nachahmen, während die gleichen Bedingungen wie bei der eren schwer zu erreichen sind.

Es ist bekannt, daß die Struktur der Eruptivgesteine z. T. von dieser Ver- iedenheit abhängt; zwischen den Verbindungen der ersten Periode und denen zweiten kann natürlich kein chemisches Gleichgewicht stattfinden, die Kristalle ersten Periode werden in der zweiten Periode von dem flüssigen Magma weise gelöst, es entstehen Korrosionen. Zu beachten ist auch, daß die Kristalle ersten Periode, die Feldspate, Augite, Leucite, Olivine als Impfkristalle dienen nen und die Unterkühlung aufheben können.

Es ist nun klar, daß die verschiedenen Stoffe dieser beiden Perioden sich ht im Gleichgewicht befinden können und daher die Phasenregel hier nicht ohne iteres anwendbar ist. F. Becke[1] betont, daß die ersten Ausscheidungen mit den lteren und dem Magmarest überhaupt nicht im Gleichgewicht stehen können. nz sicher ist dies vor allem für die Ausscheidungen jener genannten Perioden. rch die Änderung des Druckes nach der ersten Periode wird der Schmelz- nkt der Ausscheidungen erniedrigt, infolgedessen wird ein Teil derselben wieder ssig, reagiert aufeinander und auf die Kristalle von höherem Schmelzpunkt je ch der Löslichkeit letzterer, im flüssigen Teile werden Resorptionen und orrosionen stattfinden. Korrosionsversuche[2] sind von mir an verschiedenen ineralien ausgeführt worden, sie ergeben die verschiedene Löslichkeit der ein- lnen Mineralien im Magma. Gleichgewicht würde erst eintreten, wenn das be- ffende Magma vollkommen gesättigt wäre.[3]

Aber auch bei den Bestandteilen, die sich in einer Periode unter demselben ruck bilden, konstatierte ich unter dem Mikroskop oft 60—100° Temperatur- tervall für verschiedene Mineralausscheidungen. Die ersten würden mit den tzten dann nicht im Gleichgewicht stehen. Indessen kommt es auch vor, daß rei Kristallarten sich gleichzeitig oder nahezu gleichzeitig ausschieden, z. B. agnetit und Augit. Bei der eutektischen Mischung ist dies allgemein der Fall.

Die Schmelzlöslichkeit der Silikate.

Ein geschmolzenes Silikatgemenge repräsentiert eine Lösung, wie bereits . Bunsen dargetan; da dasselbe die Elektrizität leitet, so sind geschmolzene lagmen, wie wir sahen, Elektrolyte. Wir können jedoch nicht sagen, welcher er Bestandteile der Gesteine als Lösungsmittel zu gelten hat und hierin liegt ie eine Schwierigkeit, diese Schmelzen den wässerigen Salzlösungen ähnlich zu ehandeln und die Gesetze, welche auf wässerige Lösungen sich beziehen, auf ne auszudehnen; dann sind Silikatschmelzen als konzentrierte, nicht als ver- ünnte Lösungen zu betrachten.

---

[1] Denkschriften d. K. Akad. Wien, 1903, Bd. LXXV. — [2] G. Tschermaks Min.-petr. Mitt., d. 20, 1901. — [3] Siehe auch die Versuche M. Schweigs über Sättigung der Gläser, N. J. f. Min. eil. Bd. 17, 1903, 516.

Mit Bezug auf die W. NERNSTsche Definition der Lösungen betrachtet F. LOEWINSON-LESSING denjenigen Bestandteil als Lösungsmittel, welcher im gegebenen Moment über die anderen quantitativ überwiegt, es hängt dies aber eher mit der eutektischen Mischung zusammen; dasjenige Silikat, welches stärker löst, wird auch bei geringerer Quantität als Lösungsmittel zu betrachten sein.

Im allgemeinen löst ein Bestandteil den andern, und bezeichnet man in der physikalischen Chemie den Stoff als das »Lösungsmittel«, der bei dem jeweils betrachteten Vorgange in reinem Zustande aus der Lösung auf umkehrbarem Wege abgeschieden wird. Nach dieser Definition kann bald die eine oder die andere Komponente einer Lösung als »Lösungsmittel« abgeschieden werden.

Eutektischer Punkt. Für diese Frage ist die Bestimmung der Erstarrungskurve und insbesondere die eutektische Mischung von Wichtigkeit. Bei der eutektischen Mischung, nämlich der Mischung, welche den niedrigsten Schmelzpunkt hat, erfolgt gleichzeitige Erstarrung der beiden Komponenten. Hier ist also die Frage nach dem Lösungsmittel müssig. Leider lassen sich die Verhältnisse, wie sie bei einfachen Legierungen vorliegen, nicht so ohne weiteres auf die Silikatschmelzen übertragen, da, wie wir sehen werden, viele Störungen eintreten. Die eutektische Mischung hat eine charakteristische Struktur: die Eutektstruktur, ähnlich der Implikationsstruktur der Petrographen. Wegen der verschiedenen Kristallisationsgeschwindigkeit kann aber Eutektstruktur auch dort, wo sie sich sonst bilden könnte, ausbleiben. Die in der Chemie angewandte Abkühlungsmethode, bei welcher der eutektische Punkt durch konstante Temperatur gekennzeichnet ist, ist bei Silikaten aus praktischen Rücksichten nicht gut anwendbar, hauptsächlich wegen der nicht zu verhindernden starken Unterkühlung und der Schwierigkeit des Rührens. Die Bestimmung des eutektischen Punktes ist daher hier sehr schwierig. Die Nichtübereinstimmung der theoretischen Löslichkeitskurve mit der Beobachtung ist durch allerhand Störungen hervorgerufen, durch chemische Reaktionen, durch Bildung von Mischkristallen, durch Veränderung des Molekularzustandes (Polymerisation), durch verschiedene Kristallisationsgeschwindigkeit.

Die direkte Beobachtung der Löslichkeit wäre sehr wichtig, sie ist jedoch schwer durchführbar, weil die Bestimmung der zur Lösung eines bestimmten Minerals nötigen Menge schwer ist und die Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen stark wechselt, geringe Versuchsfehler können das Resultat stark beeinträchtigen. Man kann daher nur vergleichsweise bei einer bestimmten Temperatur in einem und demselben Silikat z. B. verschiedene Mengen anderer zu lösen trachten, oder aus den Lösungsgeschwindigkeiten Schlüsse ziehen.

Aus sehr approximativen Versuchen schließe ich, daß Pyroxen, Olivin, Hornblende, Magnetit, also die Ca-, Fe-, Mg-reichen Silikate, ein starkes Lösungmittel für Feldspate, Korund, Quarz darstellen.

Über den Einfluß der Temperatur auf die Schmelzlöslichkeit lassen sich keine genauen Daten angeben, sicher ist, daß in der Nähe des Schmelzpunktes des Lösungsmittels in diesen Fällen die Löslichkeit eine geringe ist und mit der Temperatur stark wächst. Bei genügend hoher Temperatur sind alle diese Verbindungen löslich. Insofern hat nun der Schmelzpunkt einen gewissen Einfluß, als vom Schmelzpunkte aus die Löslichkeit rapid wächst. Die Versuche ergaben immerhin, daß basische Mineralien mehr als stärkere Lösungsmittel zu gelten haben; sie lösen die sauren unter sonst gleichen Verhältnissen leichter. Wenn wir zwei Mineralien von annähernd gleichem Schmelzpunkte haben, z. B. Labrador und Augit, so wird bei einer bestimmten Temperatur letzterer größere Mengen von festem Labrador lösen als umgekehrt. Die stark lösenden Bestandteile sind die, die zumeist bei der Abkühlung zuerst sich ausscheiden, das Lösungsmittel scheidet sich hier zuerst ab.

Beobachtungen beim Zusammenschmelzen von Silikaten.

Schmilzt man Silikate zusammen, so können sich dieselben Verbindungen er bilden und auskristallisieren, oder es können sich durch doppelte Umng neue bilden, oder es kristallisiert nur die eine oder die andere Verbindung die andere erstarrt glasig; abgesehen davon, können auch unter Umständen norphe Verbindungen entstehen. Bei Versuchen von J. LENARČIČ[1] ergab in mehreren Fällen Neubildung von anderen Verbindungen. Ähnliches behtete ich sehr häufig. MICHAËLA VUČNIK[2] erhielt bei Zusammenschmelzen Magnetit und Anorthit außer letzterem Kalkspinell und Glas, aber keinen ıetit. Es bilden sich also häufig aus zwei Komponenten im Schmelzfluß oder vier. Der Fall ist ein sehr häufiger.[3] So bildet sich aus Anorthit Olivin ein Augit:

$$CaAl_2Si_2O_8 + Mg_2SiO_4 \rightleftarrows (MgAl_2SiO_6)(CaMgSi_2O_6).$$

Die Reaktion ist reversibel, der Augit kann sich in jene Komponenten um:n. Ebenso können Augit und jene Komponenten Spinell und Diopsid bilden:

$$CaAl_2Si_2O_8 + Mg_2SiO_4 \rightleftarrows MgAl_2O_4 + CaMgSi_2O_6 + SiO_2.$$

Albit kann sich in Nephelin und Quarz umsetzen, aber auch der um:hrte Prozeß ist denkbar:

$$NaAlSi_3O_8 \rightleftarrows NaAlSiO_4 + 2SiO_2.$$

Leucit wandelt sich in Orthoklas und Kali-Nephelin um oder das umehrte tritt ein:

$$K_2Al_2Si_4O_{12} \rightleftarrows KAlSi_3O_8 + KAlSiO_4.$$

Bei hoher Temperatur ist Leucit stabiler als Orthoklas. Dann bilden sich ıfig Mischkristalle, z. B. kann Korund mit Diopsid Tonerdeaugit erzeugen, gnetit entzieht einer anderen Verbindung MgO und bildet Spinell. Ferner ɔen wir auch Spaltungen; infolge der Dissoziation entsteht aus Hornblende ıgnetit und Olivin[4] oder Augit. Die Erscheinung, daß aus demselben Magma h bald dieses, bald jenes Mineral ausscheiden kann, ist auch in der Natur obachtet und haben namentlich JUSTUS ROTH,[5] F. ZIRKEL, P. IDDINGS u. a., che Fälle erwähnt.

Die Umwandlung in polymorphe Verbindungen wurde bereits erwähnt; in:weit der Umwandlungspunkt bei obigen Reaktionen durch Druck verschiebbar , ist nicht bekannt, doch wissen wir aus Beobachtungen, daß sich bei höherem uck leichter Orthoklas, bei niederem leichter Leucit bildet; Hornblende[6] bildet h bei höherem Druck, bei niederem der Augit; so scheint die Rückbildung n Hornblende aus Olivin bei höherem Druck zu erfolgen.[7]

Stabilität der Silikate bei hoher Temperatur.

Es ist wichtig, zu wissen, welche Silikate bei hohen Temperaturen stabiler ıd. Die vielen Beobachtungen zeigen, daß dies insbesondere Olivin, Augit, Spinell, elilith, Labrador, Anorthit, Leucit sind, hierzu kommt noch der Magnetit. Von thoklas, Albit, Quarz, Glimmer, Granat wissen wir, daß sie bei hoher Temratur unstabil sind; diese sind bei niedriger Temperatur stabil.

---

[1] Centralblatt f. Min. 1903 — [2] ibid. 1904, 297. — [3] Dabei kann ein Zerfall in Komponenten ftreten (bei Granat), in anderen Fällen tritt dies nicht ein; vergl. W. MEYERHOFFER, Z. f. Krist. 04, 39. — [4] F. LOEWINSON-LESSING, l. c., p. 360. — [5] Z. d. deutsch. geol. Gesellsch. 53, 1891. [6] F. BECKE, G. Tschermaks min.-petr. Mitt. 16, 1897, 327. — [7] Derselbe, ebenda V, 147, 1882.

Einige bei hoher Temperatur gebildete Mineralien werden als metastal bezeichnet; zu diesen würden Spinell, Korund gehören, die sich meist bei ra Abkühlung bilden und bei Versuchen im viskosen Zustand sich umwandeln. Spinellbildung geht zumeist auf Kosten des Augits vor sich.

Die Ursache, warum aus Augitschmelzen sich immer wieder Augit, aus O sich wieder Olivin ausscheidet, was auch bei Gemengen dieser Silikate mit and der Fall ist, dürfte entweder in der Affinität der SiO_2 zu CaO, MgO liegen, Teil auch mit dem Kristallisationsvermögen zusammenhängen; die Affinität h ja wieder mit den Löslichkeitsverhältnissen zusammen. Es dürfte aber auch au geringere Dissoziation der basischen Silikatschmelzen gegenüber den mehr sa hingewiesen werden (nach C. Barus und J. Iddings), bei stärkerer Dissozia können sich neue Verbindungen bilden.[1]

Kieselsäure zeigt auch in Lösungen vielfach eine Ausnahmestellung, so b merkt F. Kohlrausch[2] bezüglich des Leitvermögens ihrer Salze, daß man es Elektrolyten zu tun hat, welche aus der Reihe der gewöhnlichen Salze wese lich heraustreten. Na_2SiO_3 ist in verdünnter Lösung wahrscheinlich in NaO und Kieselsäure bezw. Polysilikat hydrolytisch dissoziiert.

Aus den Untersuchungen von C. Barus und J. Iddings läßt sich schließ daß die Ca- und Mg-haltigen Silikate weniger dissoziiert sind als die K-haltig welche Rolle das Aluminium spielt, läßt sich nicht sagen, um so mehr als das un suchte basische Magma sehr eisenreich war. Es läßt sich also der direkte Zusamme hang zwischen Stabilität und Dissoziation nicht finden. Man könnte vermute daß die wenig dissoziierten Moleküle von Mg_2SiO_4, $MgSiO_3$, $MgAl_2O_4$ se stabil sein werden, wie es die Erfahrung bestätigt, sie sind auch schwer löslic in Silikatgemengen. Die weniger stabilen Na-Al-Silikate sind, soweit man aus de geringen Zahl von Untersuchungen schließen kann, mehr dissoziiert. Die ei fachen Verbindungen scheiden sich vor den komplexeren aus. Aluminium h nach R. Abegg und G. Bodländer[3] ausgeprägte Neigung zur Komplexbildu sie betonen die Abneigung des Aluminiums gegen die Ionenbildung. Es lieg aber bezüglich der Kieselsäure gar keine Daten vor, um die Elektroaffinität z beurteilen. Die Tendenz zur Komplexbildung steigt nach den genannten Autore mit abnehmender Elektroaffinität. Die Alkalimetalle zwingen den Anionen au von schwächster Ionisierungstendenz die Ladungen auf und bewirken, daß Alka salze leicht löslich sind. Die Tendenz zur Komplexbildung steigt mit a nehmender Elektroaffinität.

Komplexere Verbindungen sind nach R. Abegg und G. Bodländer solch in denen einer der ionogenen Bestandteile eine Molekularverbindung aus eine einzelnen existenzfähigen Ion (Einzelion) mit einem elektrischen neutralen Molek darstellt.

Bei der Neuheit der Anwendung dieser Ausführungen auf die Silikate müssen wir uns vorläufig nur mit Andeutungen begnügen, da ja bezüglich der Silikate, deren Studium in thermochemischer und elektrochemischer Hinsicht (vergl. auch J. L. Vogt im Nachtrage) ganz vernachläßigt ist, keine Daten vorliegen, Messungen von Bindungswärmen liegen keine vor. Aber es ist wahrscheinlich, daß das erste Auftreten der einfachen Verbindungen und das späte Auftreten der komplexen Aluminiumsilikate im Magma kein Zufall ist. Bei Apatit dürfte die starke Affinität der Phosphorsäure zu Ca eine Rolle spielen neben der wohl beträchtlichen Kristallisationsgeschwindigkeit. Es würde gerade das Studium der Elektroaffinität für das der Silikatmagmen von größter Wichtigkeit sein. Der Dissoziationsgrad ist bei den verschiedenen ausscheidbaren Verbindungen des Magmas verschieden.

[1] Zeigt sich nicht bei Plagioklasen, denn gerade der Labrador kristallisiert am leichteste — [2] Z. f. phys. Ch. XII, 773, 1893. — [3] Z. f. anorg. Chem. **20**, p. 1081, 1099.

Wichtig wäre die Kenntnis der Bildungswärmen, sie würden Aufschluß
n über die Neigung der Bestandteile zur Bildung komplexer Verbindungen.
Reihenfolge der Stabilität der Silikate in Schmelzen. Bei den
ısten Temperaturen des Magmas (wie wir sehen werden scheidet sich über
o° nichts aus) sind stabil:

Eisenglanz, Spinell, Magnetit, dann reihen sich an: Olivin, ferner die Meta-
ate, Augit, Anorthit, Labrador, Leucit,[1] am geringsten ist die Stabilität von
it, Orthoklas, Quarz; Glimmer und Hornblende sind bei Temperaturen über
o° nicht stabil, deren Moleküle scheinen komplexe. Mit Ausnahme des Quarzes
i die wenigen komplexen Moleküle die bei hoher Temperatur stabilen, nur
komplexe Leuzit ist bei hoher Temperatur stabil.

Einfluß des Kristallisationsvermögens.

Vergleicht man die Reihenfolge der Stabilität mit dem Kristallisationsvermögen, findet man im allgemeinen, daß die Substanzen mit großem Kristallisations-nögen Eisenglanz, Magnetit, Spinell, Olivin und Augit sich zuerst bilden; viel nger ist das der Plagioklase; bei Orthoklas, Quarz ist dasselbe ohne Zugaben erer schmelzpunktermäßigender Körper gleich null. Es bilden sich also zu-t die Körper mit großem Kristallisationsvermögen, die mit kleinem etzt, erstere sind also die in Bezug auf Bildungsgeschwindigkeit stabileren.

Die Beobachtung der Erstarrungs- und Schmelzvorgänge und das Mikroskop.

Das Kristallisationsmikroskop für hohe Temperaturen. — Die obachtung abgekühlter Schmelzen sowohl natürlicher wie künstlicher genügt ht, Irrtümer bezüglich der Ausscheidungsfolge sind möglich und die Tem-raturen der Aus-ıeidung einzelner Kri-llarten sind nicht gut cennbar. Um diesem angel abzuhelfen, habe ı ein Kristallisations-ıkroskop für hohe Tem-raturen konstruiert, wel-ıes die direkte Beobach-ng der Schmelzvorgänge ıter gleichzeitiger Tem-eraturmessung gestattet.[2]

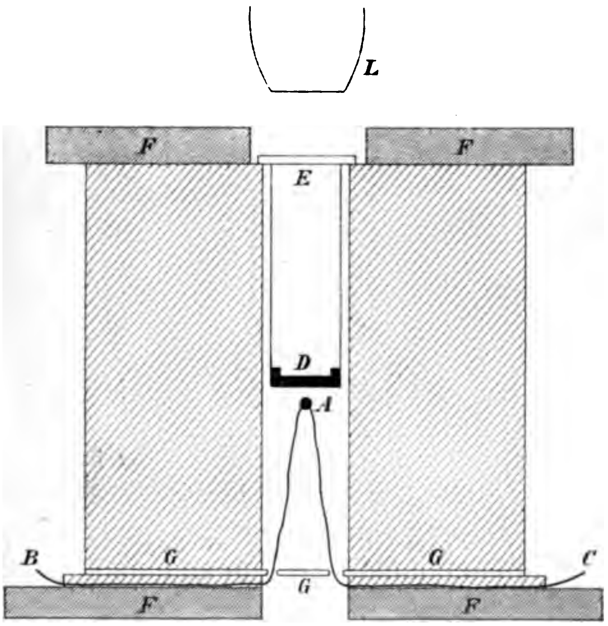


Fig. 38.

Die Hauptschwierig-eit bildete der Er-itzungsapparat, der nur urch den elektrischen trom heizbar sein durfte, m konstante und leicht egulierbare Temperatur u erhalten und der die ınderen Mikroskopteile ıicht stark erhitzt. Er besteht aus einem kleinen Widerstandsofen mit zirka

[1] Nach G. Tschermak ist die Orthokieselsäure stabiler als die Metakieselsäure. Sitz.-Ber. Wiener Akad. 1903, Aprilheft. — [2] Sitz.-Ber. Wiener Akad. 1904, Bd. 113, 495.

15 mm Öffnung. Er ist mit dem Tisch des Mikroskops drehbar, Asbest[schützen die Mikroskopteile, er wird oben und unten durch Quarzplatten *I* durch Glimmerplatten *G* geschlossen. Der Ofen wird von der Firma W. C. He in Hanau in zwei Größen ausgeführt, nämlich in der Höhe von 50 un 80 mm. Ersterer gibt eine Temperatur bis 1230°, letzterer bis 1380°. einen passenden Widerstand kann sehr langsame Abkühlung erzielt w (Fig. 38.)

Da die gewöhnlichen Mikroskope, sowie auch das O. Lehmann'sche zu geringen Abstand zwischen Objektiv und Tisch besitzen, um zu ge: einen elektrischen Ofen einzuschieben, so habe ich durch die Firma C. Rei in Wien ein eigenes Mikroskop konstruieren lassen, bei dem die Abkühlun sehr gute ist. Der Ofen wird vom Metalltisch durch eine dicke Platte von A schiefer *F* isoliert. Der horizontale Abstand des Ofens vom Stativ ist gen um letzteres nicht übermäßig zu erhitzen. Die Messung der Kriställchen durch ein Mikrometerokular. (Vergl. Fig. 40.)

Die Temperaturmessung erfolgt durch ein Thermoelement, welches unmi unter dem Quarzschälchen *D* angebracht ist, in welchem der Versuch aus wird. Die Abkühlung des Objektivs erfolgt dadurch, daß wie bei dem O mannschenMikroskop die Linse in einer Metallspirale sich befindet, durch Wasser, das durch eine Kältemischung geflossen, geleitet wird, so daß m: Linse bis 5 mm an den Ofen heranbringen kann. Der Objektträger, die aus geschmolzenem Quarz, kann an jeder Stelle des Ofens festgestellt w

Das wichtigste Resultat der mikroskopischen Untersuchungsmethode is man die Temperaturen der Ausscheidung messen kann, die Reihenfolge und der Ausscheidungen erkennen kann,[1] man kann auch das Wachstum der verfolgen und die Kristallisationsgeschwindigkeit messen. Durch die direk obachtung der Kristallisationsvorgänge und entsprechende Temperaturmes: konnte auch nachgewiesen werden, daß der Einfluß der Schmelzpunkte a Ausscheidungsfolge nicht in Betracht kommt.

Temperatur der Mineralausscheidung. — Die basischen Ge erweichen zwischen 1000—1150°, saure bei 1200—1300°.

Über die Temperatur der Mineralbildung waren noch vor kurzer Ze Angaben sehr unsichere, wenn man Angaben von F. Fouqué u. a. mit s von J. Morozewicz[2] vergleicht, bei ersteren wurden Temperaturen von 150 nannt, während letzterer zum Teil Ausscheidungstemperaturen von 700 nimmt.[3] Erst durch Vervollkommnung der Pyrometrie konnten bestimmte ausfindig gemacht werden; insbesondere durch die direkte Beobachtung de scheidung von Mineralien aus Schmelzen unter dem Mikroskop, als h Temperatur der Mineralbildung beobachtete ich bisher 1200°, diese Temp ist eine selten hohe, meistens beginnt Ausscheidung von Mineralien aus Schm bei 1160°, wie aus über 20 verschiedenen Beobachtungen an verschie Schmelzen hervorgeht. Die unterste Grenze, die ich bisher beobachtete, war auch nur ein extremer Fall, da selten unter 980° noch Ausscheidungen bilden, sonach bilden sich Mineralien höchstens zwischen 930—1200°, z aber zwischen 1000—1200°. Es ist aber immerhin möglich, daß bei we Beobachtungen diese Grenzen noch etwas weiter verschoben werden, aber nicht viel.

Anders verhält es sich bei Schmelzen mit Zusätzen von Wolframsäure säure, Fluoriden, Chloriden, hier wird die untere Grenze wohl bis 800- verschoben werden können, aber das sind schon die alleräußerst nie Temperaturen.

---

[1] Auch bei Legierungen u. dergl. dürfte sich die Methode empfehlen. — [2] M Mitt. **18**, 1899. — [3] Also bei Dunkelrotgluttemperatur.

Wenn man die Ausscheidungstemperaturen, d. h. die obere Grenze deren mit den Schmelzpunkten vergleicht, so ergibt sich, daß in Bezug auf Schmelzpunkte der betreffenden Gemenge die Ausscheidungen immer in t unterkühltem Zustande stattfinden, und daß die erste Ausscheidung 20—50° r dem Schmelzpunkte, die letzten bei 250° unter demselben sich bilden. ch Rühren, solange dies bei der Viskosität der Schmelze möglich ist (auch ten, Stoßen ist zweckmäßig), kann die Unterkühlung etwas aufgehoben len, wohl auch durch Impfen.

Der Einfluß des Rührens, Knetens oder von Bewegungen überhaupt ler Schmelze, ist oft ein großer namentlich für die Ausscheidungsfolge.

In der Natur werden auch die Bewegungen, z. B. in einem Lavastrom, sowie Gasentwickelung dem Rühren vergleichbar sein, daher die Unterkühlung geer ist; die Ausscheidung erfolgt bei etwas höherer Temperatur.

An Impfkristallen fehlt es bei natürlichen Vorgängen nicht, die Quarze, ıcite, Feldspate erster Generation dienen als solche. Bei der in rascher errten natürlichen Schmelzen beobachteten Fluidalstruktur dürfte die Ursache ıchmal in Kristallen erster Generation zu suchen sein, welche als Impfmittel kten.

ıie Ausscheidungsfolge der Mineralien in Gesteinen und künstlichen Silikatschmelzen.

H. Rosenbusch[1] kam durch Betrachtung der Mikrostruktur der Gesteine zu er Regel, nach welcher zuerst die Oxyde, Sulfide, dann die Phosphate, Silikonate, dann die Orthosilikate, Metasilikate, hierauf die Feldspate und schließı der Quarz folgen. Nach demselben sollen die Ausscheidungen nach abımender Basizität erfolgen, und die relativen Mengen der im Silikatmagma handenen Verbindungen insofern bedingend auf die Reihenfolge wirken, daß allgemeinen die in geringeren Mengen vorhandenen früher auskristallisieren.

H. Rosenbuschs Regel ist allerdings nur mit Ausnahmen richtig, und zwar rohl für Tiefen- als für Ergußgesteine; aber sie wird auch durch meine Verhe zum größeren Teil bestätigt. Wir wissen allerdings, daß in manchen Fällen Ausscheidungsfolge wechseln kann, namentlich zwischen Augit und Plagioklas. nn auch H. Rosenbuschs Regel im allgemeinen den Tatsachen entspricht, so r die Begründung jener Regel durch H. Rosenbusch und andere falsch, nämlich :, daß die in kleinen Mengen vorhandenen Verbindungen zuerst sich ausıeiden; nach den Lösungsgesetzen[2] kann auch oft das Gegenteil stattfinden. Lagorio begründete eine Ausscheidungsfolge hauptsächlich mit der chemischen inität und dem Massenwirkungsgesetz. Je schwerer eine Verbindung eine Lösung tigt, desto schwerer scheidet sie sich aus.

J. Vogt hat sich mit der Ausscheidungsfolge in den Schlacken befaßt und mentlich den Einfluß des Aziditätsgrades, also des Verhältnis der Säuren zu n Basen berücksichtigt; den physikalischen Verhältnissen weist er nur eine cundäre Rolle zu, in seiner letzten Arbeit (s. Nachtrag), kommt dieser Forscher dem Resultate, daß der eutektische Punkt resp. die eutektische Mischung mit m Aziditätsgrade im Zusammenhange steht, ferner betont er auch den Einfluß r Schmelzpunkte.

Andere Arbeiten zeigten aber den großen Einfluß der Temperatur und der schwindigkeit der Abkühlung, wie z. B. die von J. Morozewicz und meine genen. J. Morozewicz[3] hat zahlreiche Versuche mit künstlichen Schmelzen durchführt und u. a. auch die Ausscheidungsfolge studiert, die Möglichkeit der ldung von Korund, Spinell, mit denen er sich besonders beschäftigte, hängt

[1] El. d. Gesteinslehre, p. 40. — [2] J. L. Vogt, l. c., p. 101; C. Doelter, Centralblatt für neralogie, 1902, 545. — [3] G. Tschermaks Mineral-petr. Mitt. XVIII, 1899.

natürlich von der chemischen Zusammensetzung ab, im allgemeinen kommt aber zu dem richtigen Resultate, daß die Ausscheidungsfolge von vielen Fakt abhängig ist.

Für die Ausscheidungsfolge stellt F. LOEWINSON-LESSING[1] drei Thesen 1. Die Kieselsäure verteilt sich in dem noch flüssigen Magma unter die B entsprechend ihrer Affinität zu derselben. 2. Die Ausscheidungsfolge wird d das Prinzip der größten Arbeit durch die Kristallisationsfähigkeit und Lösl keit bedingt. 3. In den Grenzen jeder dieser Gruppen wird die Reihenfolge Kristallisation durch das spezifische Gewicht bedingt.

Wie in den Arbeiten G. F. BECKERS und A. HARKERS (Geol. Mag. 1893, 5 bezüglich Differentiation, taucht auch hier immer wieder die Anerkennung d M. BERTHELOTschen Gesetzes als allgemeinen Naturgesetzes auf, w aber nicht ganz richtig ist[2] (vergl. p. 145). Dagegen dürfte F. LOEWINS LESSING bezüglich der Löslichkeit und der Kristallisationsfähigkeit im Rechte s

Da die Löslichkeit der Mineralien, eines im anderen als Lösungsmittel g dacht, für die Ausscheidungsfolge bestimmend ist, so wäre es naheliegend, dur Bestimmung der eutektischen Punkte die Ausscheidungsfolge zu bestimmen.

Ich habe bereits früher (1901), die Schmelzpunkte der Gemenge in einig Fällen zu bestimmen versucht. Aber es mußten vor allem die Schmelzpunk der Mineralien bestimmt werden, und das war genau erst möglich, als in elek schen Öfen mit konstanter Temperatur gearbeitet werden konnte. Ich habe bald die Bestimmung der Schmelzpunkte von Gemengen[3] und der eutektisch Punkte mit meinen Schülerinnen MICHAËLA VUČNIK und BERTA VUKITS v genommen. Inzwischen hat auch J. L. VOGT angezeigt, daß der eutektische Pun für die Ausscheidungsfolge maßgebend sei, und stützt sich dabei auf nicht ve öffentlichte Messungen (cfr. Nachtrag). Nach meinen Versuchen ist aber die Schmel punktserniedrigung von Mineralgemengen nur einseitig und nur bei Gläsern ei der Theorie entsprechende. Der eutektische Punkt hat nicht die große Bedeutun die ihm W. MEYERHOFFER und mehr noch J. L. VOGT[4] zusprechen, da die einfach Theorie nur für einzelne Fälle gilt, sie ist aber nicht allgemein verwendbar, wegen de Bildung neuer Verbindungen durch chemische Reaktion in der dissoziirten Schmelz und, wie auch W. MEYERHOFFER zuläßt, wegen der Ausscheidung im unterkühlte Zustande, auch wegen der großen Konzentration der Lösungen und vielleicht weg der noch ungenügend aufgeklärten, nur einseitigen Schmelzpunktserniedrigung.

Zusammenhang der Ausscheidungsfolge mit den Schmelzpunkten.

Frühere Forscher nahmen als feststehend an, daß die Kristallisationsfolg der Mineralien in natürlichen und künstlichen Schmelzflüssen von den Schmelz punkten derart abhängig sei, daß das am schwersten schmelzbare Mineral zuerst auskristallisieren müsse. Bereits R. BUNSEN hat aber darauf hingewiesen, daß di Reihenfolge der Ausscheidung nicht mit dem Schmelzpunkte zusammenhänge.

Trotzdem wurde aber zumeist an jenem Satze festgehalten, daß der Schmelz punkt bei der Erstarrungsfolge maßgebend sei und wurde dieser Satz u. a. von F. FOUQUÉ[5] und MICHEL-LÉVY verfochten, wogegen F. ZIRKEL[6] die Erstarrungs folge in gar keine Verbindung mit den Schmelzpunkten bringt. Tatsache ist daß die zuerst ausgeschiedenen Mineralien in Gesteinen, Korund, Spinell, Olivi wirklich auch die schwerst schmelzbaren sind und daß dies dazu verleitet hat jenen Satz aufzustellen, den man dann auch theoretisch zu begründen versuchte

Ich[7] habe selbst 1890 darauf hingewiesen, daß die Silikatschmelzen Lösungen darstellen, immerhin habe ich aber die erwähnte Tatsache bei Olivin, Leuci

---

[1] l. c., p. 353. — [2] Vergl. W. OSTWALD, Lehrb. d. allgem. Chem. II (2), p. 9 W. NERNST, IV. Aufl., p. 667. — [3] Anz. d. K. Akad. Wien, 17. Dez. 1903. — [4] Die Silikat schmelzlösungen. Christiania 1903. — [5] Synthèse des minéraux et roches. Paris 1882, p. 5 — [6] Petrographie. Leipzig 1893, I, p. 728. — [7] Chemische Mineralogie, p. 214.

orgehoben. F. Becke[1] hebt hervor, daß bei isomorphen Mischkristallen der urrungsgesteine die älteren Kristallteile der schwerer schmelzbaren Komponente hören, wogegen R. Brauns[2] jeden Zusammenhang der Löslichkeit mit dem nelzpunkt leugnet. Ich habe 1901[3] den Satz aufgestellt, daß die schwer nelzbaren Silikate auch die schwer löslichen sind und habe dies teilweise h Versuche bewiesen.

J. L. Vogt gelangt 1903 zu ähnlichem Resultat, wenn er sagt, daß der eutek- ie Punkt von den Schmelzpunkten abhängt und diese bestimmend seien für Ausscheidungsfolge; letzteres ist aber auch nur teilweise richtig und die nelzpunkte haben wegen der Unterkühlung kaum einen direkten Einfluß.

Englische Forscher legen auch heute noch den Schmelzpunkten für die scheidungsfolge großen Wert bei. W. Sollas[4] glaubt auch die Erstarrungs- e der gesteinbildenden Mineralien mit der Reihenfolge ihrer Schmelzpunkte in ammenhang bringen zu müssen; das Nichtübereinstimmen der beiden ist wie Quarz der Anwesenheit von Wasser zuzuschreiben.

Ein direkter Einfluß der Schmelzpunkte auf die Erstarrungsfolge nur bei isomorphen Mischungen zu erweisen (nach den Ausführungen H. W. Bakhuis-Roozeboom[5] über die Schmelzpunkte isomorpher Mischkristalle). anderer Einfluß ist kaum vorhanden, vor allem ist bei den meisten gestein- lenden Silikaten der Unterschied der Schmelzpunkte, wenn wir von Olivin hmelzpunkt 1280—1400°) absehen, kein großer, sie schmelzen zwischen 50—1250°. Nach meinen Beobachtungen unter dem Mikroskop erstarren die neralien aber immer unter 1190° in Temperaturintervallen zwischen 930° bis 90°, also alle unter dem Schmelzpunkte, meist sogar beträchtlich darunter. Es also mehr ein Zusammentreffen zweier übereinstimmender Eigenschaften, werer Schmelzbarkeit und kleinerer Löslichkeit, welche es verursacht, daß wer schmelzbare Mineralien sich zuerst ausscheiden.[6] Da die Löslichkeitskurven Schmelzpunkt endigen, existiert zwischen beiden Eigenschaften ein Zusammen- ng. (Quarz darf bei der Erklärung nicht herangezogen werden, da er nur in steinen sich bildet, die Wasserdampf und Mineralisatoren aufweisen.)

Bezüglich der isomorphen Verbindungen können wir jedoch einen direkten nfluß der Schmelzpunkte feststellen; so zeigen die Versuche, daß der schwer hmelzbare Spinell sich vor Magnetit ausscheidet, der Labradorit vor Oligoklas, r eisenarme Olivin vor dem eisenreichen; dies wurde auch durch die Beobach- ng an Gesteinen bestätigt. Der schwer schmelzbare rhombische Augit $MgSiO_3$ heidet sich vor dem ähnlich zusammengesetzten monoklinen Augit aus, der ichter schmelzbar ist; die Regel scheint sich also nicht nur für streng isomorphe ndern auch für symmorphe (vergl. p. 87) zu bestätigen.

Von den Plagioklasen ist entschieden der bei hoher Temperatur stabilste r Labradorit, das zeigen die Versuche von F. Fouqué und Michel-Lévy, von ir und M. Vučnik.

Die Schmelzpunkte von Silikatgemengen.

Schmilzt man Silikate, welche innig gemengt sind, so verhalten sich diese cht wie Legierungen oder wie die von F. Raoult studierten Salze; es findet meist keine Schmelzpunktserniedrigung der niedriger schmelzbaren Komponente att, sondern nur der höher schmelzbaren. Bei solchen Mischungen, welche ne Komponente enthalten, die auf die zweite stark lösend einwirkt, ist dann er Erweichungspunkt in der Nähe der ersteren gelegen, der Gleichgewichts-

1 G. Tschermaks Min.-petr. Mitt., Bd. 17, 1898. — 2 Ebend., Bd. 17, 485. — 3 Ebend., Bd. 21, 901, 330. — 4 Geol. Magaz. 1900, IV, 7, 295. — 5 Vgl. Kap. V.: Isomorphe Mischlingskristalle Z. f. phys. Ch. XXX. — 6 Wie ich 1902 im Centralblatt f. Min. p. 549 aufmerksam machte, nd die meisten schwer schmelzbaren Mineralien auch sehr hart, z. B. Korund, Olivin, Spinell, Quarz.

punkt, bei dem die zweite Komponente vollständig in Lösung übergeg aber weit höher.

Selbstverständlich handelt es sich nur um Intervalle in dem Schmelzp und die Punkte, die wir messen, sind keine genauen; so viel läßt sich ab Sicherheit behaupten, daß eine merkliche Erniedrigung unter den Schmel der niedriger schmelzenden Komponente nicht wahrnehmbar ist. In ma Fällen liegt der Erweichungspunkt weit höher als der Schmelzpunkt der n schmelzenden Komponente, er ist oft das arithmetische Mittel der beiden Scl punkte; die angegebene Gleichgewichtstemperatur liegt dann weit höher. nach ist es für diese Körper nicht richtig, was O. LEHMANN[1] auf Grund Beobachtungen annahm, daß die Anwesenheit eines Zusatzes zu einem beli Körper durch Berührung genüge, um den Schmelzpunkt desselben zu ernied Direkte Beobachtungen des Schmelzvorganges von Mineralgemengen mit dem M skop zeigten mir, daß hier ein Lösungsvorgang stattfindet und daß das n schmelzende Mineral das höher schmelzende löst; der Prozeß verläuft also wie bei der Berührung von Salz und Schnee, sondern es ist, wie man sich unter dem Mikroskop überzeugen kann, ein sehr langsam verlaufender Lö prozeß, der aber erst beginnt, wenn die Schmelztemperatur der niedriger sc zenden Komponente erreicht ist.

Unter den vielen untersuchten Mineralkombinationen waren nur wenige, w von obiger Regel eine Ausnahme machten und daher dem F. RAOULT Gesetze folgen, nämlich Olivin-Albit und Eläolith-Augit (vergl. unten), ob auch hier die Erniedrigung keine große ist.[2]

Der Einwand, daß diese abweichenden Verhältnisse durch nicht Mischung resp. durch nicht vollständige Berührung beider Körper verursach könnten, ist nicht stichhaltig, denn ein vollkommen kristallinisches Gestein, ein künstlich dargestelltes Gemenge von kristallisierten Silikaten, in we gewiß eine sehr innige Mischung zu beobachten ist, zeigt dasselbe Verhalte ein Mineralgemenge.

Manche Gesteine zeigen aber doch eine Schmelzpunktserniedrigung den Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden Gemenges, z. B. Laven, und haupt basische Porphyrite, Diabase, Basalte; es zeigt sich, daß dies zumei der Anwesenheit grösserer oder geringerer Mengen von **Glasbasis** beruht, auch hier tritt der Gleichgewichtszustand immer bei höherer Temperatur, al der niedrigst schmelzenden Komponente ist, ein; mit dem Mikroskop beoba ich in einem Limburgit von Sasbach einzelne Labradoritkristalle, die ers ihrem Schmelzpunkte von zirka 1210° schmolzen, während die halbglasige G masse schon weit unter 1100° geschmolzen war.

Wenn man Mischungen zweier Silikate in verschiedenen Proportionen stellt, und die Erweichungspunkte bestimmt, so liegen diese nahezu auf geraden Linie, wie die unten angegebenen Fälle zeigen. Nur wenn die Komponente die Eigenschaft besitzt, die andere leicht zu lösen, ist dies der Fall; dann verläuft die Kurve anfangs horizontal. Es zeigt sich also gewisse Analogie bei Zusammenschmelzen von Silikaten mit isomorphen M kristallen, obgleich selbstverständlich so verschieden konstituierte Silikate Labrador-Olivin, Augit-Labrador, Leucit-Augit unmöglich isomorph sein kö Wenn man aber die Kurven der Schmelzpunkte kristallisierter Silikate gleicht, so erhält man in den meisten Fällen eine Kurve, wie sie H. W. HUIS-ROOZEBOOM für isomorphe Mischungen Typus I angibt. Der Typus V, dem man annehmen sollte, daß er der häufigste sei, kommt dagegen selten vor.[3]

---

1 Molekularphysik Bd. I. — 2 C. DOELTER, Die Silikatschmelzen. Wiener Akad Sit 1904, CXIII, Februarheft. — 3 Z. f. phys. Chem. XXX, 1899 und Z. f. phys. Chem. IX, 655,

Ähnliches scheint L. Vignon bei organischen Substanzen gefunden zu haben, ne Resultate sind aber von A. Miolati[1] berichtigt worden. Bezüglich der ımelzpunktserniedrigung meint A. Miolati,[2] daß die Lage des eutektischen nktes hauptsächlich von der Differenz zwischen den beiden Schmelzpunkten r Komponenten und von deren Schmelzwärme abhängt. Sind die Schmelznkte der Bestandteile ungefähr gleich, so liegt das Minimum ungefähr in der tte, sind sie sehr ungleich, so rückt das Minimum nahe an den Schmelzpunkt s niedriger schmelzenden Bestandles heran. Die Kurven weichen nicht ır, aber doch recht merklich von n Geraden ab und zeigen, daß die niedrigung des Gefrierpunkts zwar annähert aber nicht genau der gelösten olekülzahl proportional ist. Diese Reltate lassen sich aber auf kristallisierte ikate nicht unbedingt anwenden. Es re aber immerhin denkbar, daß eine hr kleine Schmelzpunkterniedgung unter den Schmelzpunkt :r niedrigst schmelzenden Komnente vorhanden ist, die aber gering ist, daß sie der Beobachtung tgeht. (Fig. 39.) Dies würde mit r Theorie stimmen.

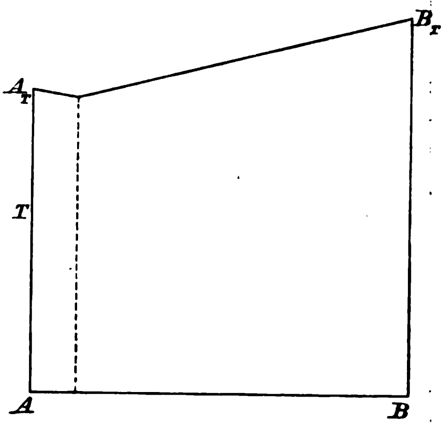


Fig. 39.

Die Erstarrungspunkte von Silikatgläsern.

Ganz anders wie die Mineralgemenge verhalten sich die Gemenge amorpher ıasen, d. h. die Gläser derselben. Schmilzt man zwei kristallisierte Silikate bis : vollkommen verflüssigt sind und mischt die Flüssigkeiten, so erhält man eine genseitige Lösung, welche bei rascher Erstarrung kein Auskristallisieren der beiden omponenten, also keine Trennung von Lösung und Lösungsmittel gibt, wir erılten dann eine feste amorphe Lösung des einen Silikats im andern. Wir kommen ı demselben Resultate, wenn wir eine Mischung der Bestandteile, der chemischen usammensetzung des Silikatgemenges entsprechend, zusammenschmelzen. Die chmelzpunkte dieser festen Lösung liegen nun zumeist unter dem der ursprüngchen Komponenten, d. h. der zusammengeschmolzenen kristallisierten Silikate. Ian muß also die Gemenge kristallisierter Phasen von jenen amorpher unter:heiden. Ferner muß beachtet werden, daß die Erstarrungspunkte der Silikate egen der Unterkühlung tief unter den Schmelzpunkten liegen.

Abhängigkeit der Ausscheidungsfolge von der chemischen Zusammensetzung.

Der ältere Standpunkt, daß die Ausscheidungsfolge von den Schmelzpunkten bhängt, kann nicht mehr aufrecht erhalten werden, nicht nur aus theoretischen ìründen, sondern weil die Ausscheidung der Kristalle in Schmelzen, wie meine irekten Messungen ergaben, weit unter den Schmelzpunkten erfolgt. Von Wichtigeit sind daher andere Faktoren, unter welchen wir die Löslichkeit einzelner 'erbindungen im jeweiligen Magmarest hervorzuheben haben. Es wird also ie Ausscheidungsfolge auch von der chemischen Zusammensetzung abhängig sein.

A. Lagorio[3] macht auf die Wichtigkeit der Übersättigung aufmerksam. ìach J. Morozewicz[4] muß die Kristallisationsfolge der Mineralien in ver-

---

[1] Z. f. phys. Chem. IX, 649, 1892. — [2] Z. f. phys. Chem. IX, 655. — [3] Min.-petr. litt. 1887. 8. — [4] l. c., p. 229—230.

schiedenen Magmen verschieden sein, dieses Moment der Substanzmenge einem zweiten kombiniert: mit der Fähigkeit der Schmelzen, übersättigte Lö zu bilden; je leichter die Verbindung eine übersättigte Lösung bildet, je sc sie im Magma löslich ist, schneller scheidet sie sic Auch die Temperatur übt großen Einfluß aus, z. B. a Magnetitbildung, dies wird meine Versuche bestätigt.

J. L. VOGT[1] glaubt, d der eutektische Punkt maßg sei, dies stimmt aber nic den Beobachtungen an Sch und an natürlichen Gestein welchen Magnetit, Olivin, sich vor den übrigen Bestan ausscheiden. Es ist wohl kein Zufall, daß Verbindung großer Stabilität, von g Kristallisationsvermögen u facherer chemischer Konst sich zuerst ausscheiden.

W. MEYERHOFFER[2] h Fall zweier Komponente handelt, die miteinander doppelte Umsetzung eingeh weder Doppelsalze noch iso Mischungen bilden; was s erst ausscheidet, hängt v chemischen Zusammensetzu Schmelze ab, verglichen n des eutektischen Gemische theoretischen Voraussetzun MEYERHOFFERS treffen abe immer zu; sogar in den n Fällen nicht. Wir wollen den einfachsten Fall beh (Fig. 41 und 42.)

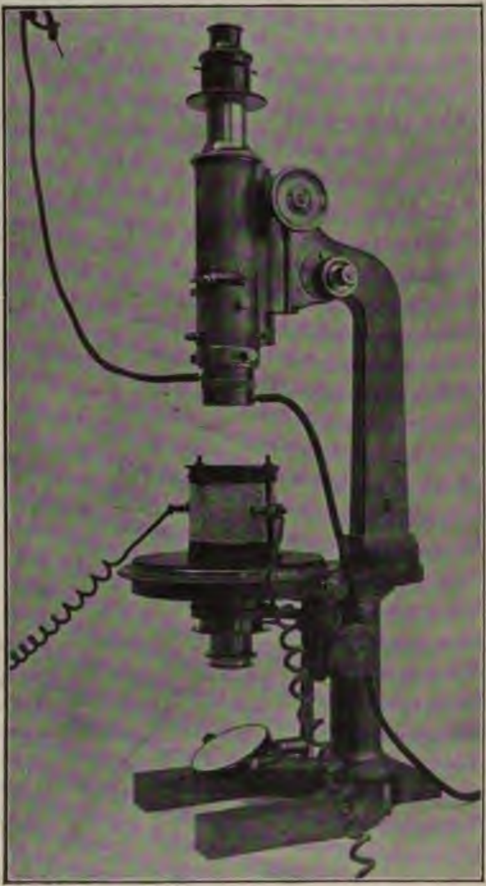


Fig. 40.
Kristallisationsmikroskop für hohe Temperaturen.

Gegenwart von zwei Komponenten.

Wenden wir die Figur W. MEYERHOFFERS an, so wird, wenn die Zusa setzung der Schmelze links von E liegt, zunächst festes A erscheinen. Bei we Abkühlen scheidet sich immer mehr A aus, bei E erstarrt die eutektische L hier scheiden sich A und B gleichzeitig aus. Theoretisch müßte also der E bestimmend sein für die Ausscheidungsfolge, nach J. L. VOGT auch für di lichkeit der Ausscheidung überhaupt. (Fig. 42.)

Die Voraussetzungen, welche einen so einfachen Verlauf gestatten, s den meisten Fällen nicht vorhanden. Teilweise finden chemische Umset statt, die, wie wir bereits sahen, sogar fast die Regel sind; ferner wir sehr häufige Unterkühlung. Bei Gegenwart von Impfkristallen wird eb ein Einfluß wahrnehmbar sein. Wäre der Verlauf bei natürlichen Sch so, wie ihn H. L. VOGT schildert, so müßte eine fortwährende Änderu

[1] Die Silikatschmelzlösungen I, 1903. — [2] Z. f. Krist. **36**, 1902, 593.

cheidungsfolge nach dem Mengenverhältnisse zu beobachten sein und nicht konstante, wie sie tatsächlich zutrifft. Unabhängig von der quantitativen ıischen Zusammensetzung scheiden sich gewisse einfache Verbindungen immer st ab. Es lässt sich aus den Beobachtungen an Gesteinen, an künstlichen nelzen und bei direkter Untersuchung des Erstarrens unter dem Mikroskop t verkennen, daß mit manchen Ausnahmen zwischen gewissen Verbindungen ınd *B* sehr oft dieselbe Reihenfolge auftaucht, und zwar sind es die bei er Temperatur stabilen Verbindungen, welche zumeist einfache Moleküle sind, sich zuerst bilden, Oxyde, Magnesiasilikate, Apatit etc. Die komplexen eküle der Al-Silikate, namentlich Na- und K-Al-Silikate bilden sich später; sind bei hoher Temperatur wenig stabil. Hierbei zeigt sich auch, daß die ig dissoziierten Bestandteile, namentlich die Oxyde, die Magnesiasilikate, sich den mehr dissoziierten sauren Silikaten, den Feldspathen ausscheiden. Das vermögen dürfte vielleicht bei der Ausscheidungsfolge eine Rolle spielen, ptsächlich auch das Kristallisationsvermögen und die K.-G.

Der Einflüss der Unterkühlung. — Bereits W. Ostwald machte aufksam, daß die Überkaltung von großem Einflusse auf die Ausscheidungsfolge müsse.

W. Meyerhoffer prüfte den Fall näher, den er als den des labilen

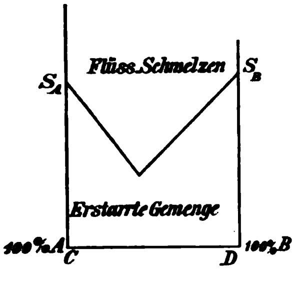


Fig. 41.

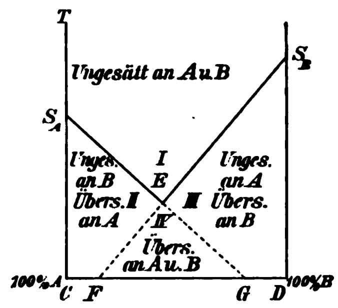


Fig. 42.

ichgewichtes bezeichnet. Durch Verlängerung der Linien $S_A E$ und $S_B E$ erhält n das Gebiet *FEG*, das der Übersättigung an beiden Körpern *A* und *B*. (Fig. 42).

W. Meyerhoffer glaubt, daß die Mineralogen solche Erscheinungen bereits Händen gehabt haben; es ist dies auch richtig und in Wirklichkeit ist dieser ıl, der des labilen Gleichgewichtes[1] der häufigere, während der des stabilen zwei Komponenten seltener ist.

Nach meinen Untersuchungen unter dem Mikroskop bei direkter Beachtung der Schmelzerstarrung zeigt sich das Gebiet IV, in welchem sich entder *A* oder *B* zuerst abscheiden kann, sehr groß, und dieses Gebiet erstreckt h bei Labrador-Augit-Schmelzen von der Mischung 90 Labrador 10 Augit bis Augit 40 Labrador, also ist das außerhalb liegende Gebiet ein sehr kleines.

J. L. Vogt erkennt den Wert der Übersättigung nur teilweise an, er stellt sich n Vorgang folgendermaßen vor: »Wenn die für *B* nötige Übersättigung beträchth ist, wird zuerst von *A* vor dem Anfange von *B* mehr ausgeschieden, als eine rechnung, basiert auf der Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung und der sammensetzung der eutektischen Mischung, ergeben sollte.

Wenn *B* zu kristallisieren beginnt, bekommen wir auf einmal eine beträchthe Menge von diesem Mineral, nämlich die ganze sich in Übersättigung be-

[1] In der Natur wird der Fall des labilen Gleichgewichtes hauptsächlich bei Ganggesteinen treten; er tritt aber auch bei Strömen auf. Bei Diabasen und Ophiten dürfte das stabile eichgewicht eintreten.

findende Menge von B; durch die bei der Auskristallisation der übers: B-Menge sich entwickelnde Wärme wird die Lösung während einer kurz ungesättigt an A, und die Kristallisation von A gehemmt.«

Die gleichzeitige Aussonderung von A und B findet dann statt, we Lösung zurück zu dem eutektischen Punkt gelangt ist, diese wird aber beobachtet.

Bei zwei Komponenten habe ich eine Reihe von Untersuchungen unt Mikroskop angestellt, welche zeigen, daß die einfache Theorie nicht ganz i Wirklichkeit stimmt. Es muß Rücksicht genommen werden auf die Reaktic der dissoziierten Lösung, und nur dort, wo solche nicht stattfinden, wie z. Labradorit-Augit, könnte die Theorie Anwendung finden; aber auch hier üb Abkühlungsgeschwindigkeit, die K.-G. und das K.-V., dann die Bildung vc morphen Mischkristallen, namentlich aber der Grad der Unterkühlung ei großen Einfluß aus, daß verschiedene Versuche mit derselben Mischun schiedene Resultate geben, entsprechend dem labilen Gleichgewicht.

Mischung von Labradorit und Augit.

Für diese beiden Mineralien wurden zehn Mischungen untersucht, und dies mehrere direkt unter dem Mikroskop bezüglich ihrer Ausscheidun; geprüft. Den i Schmelzpunkt h Mischung 5 Lab mit 1 Augit bei die Schmelzpunk übrigen differier um zirka 40^{0}, ma daß die Schmelz erniedrigung nicht proportional der zentration ist. (F

Bei Plagiokla: hat im allgemein letztere die Tende zuerst auszusc aber bei diesen Si ist die Reihenfolg so bestimmte, i man Alternierer obachtet, und so wir auch mitunt Mischungen in der Nähe des eutektischen Punktes, daß etwas Plagioklas si dem Augit ausscheidet, also der Theorie der eutektischen Mischung bei st Gleichgewicht entsprechend, aber ebenso häufig sind die Fälle, in dene Gegenteil auftritt. Die Ursache liegt in den Temperaturverhältnissen, res Abkühlungsbedingungen, auch Rühren, Kneten hat Einfluß, da dadurch die kühlung aufgehoben wird. Der eutektische Punkt entspricht ungefähr der Mis 5 Labradorit 1 Augit.

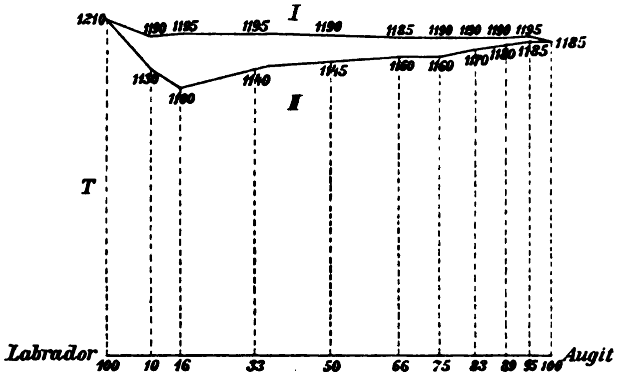


Fig. 43.

Labradorit-Augit-Mischungen.

Die Zahlen auf der x-Achse bedeuten den Gehalt an Augit in Molekularprozenten. Die obere Kurve bezieht sich auf Schmelzpunkte der Kristallgemenge, die untere auf die der Gläser.

Unter dem Mikroskop beobachtet man bei Mischungen, die ungefähr Augit enthalten, folgendes:

Zuerst scheidet sich nicht das in größerer Menge befindliche M sondern etwas des in geringerer Menge vorhandenen Augits aus bei etwa : hierauf wird die Temperatur auf 1140^{0} ermäßigt, ohne daß eine Ausscht bemerkt wird. Erst bei 1140—1120^{0} scheidet sich etwas Plagioklas au

enbar der Rest des Augites unlöslich geworden ist, so scheidet sich und dann folgt durch weitere Erstarrung bei zirka 1100⁰ der Rest lases.

Gemenge 9 Labrador :zt bei 1145⁰ wenige ab, dann folgt bei 'lagioklasausscheidung, ınn wieder die von t folgt, an diese reiht von 1090—1040⁰ die heidung des Plagio- i den Gemengen von Augit macht sich auch des Rührens geltend. en scheidet sich dem Gleichgewichte ent- der Labrador z. B. bei ng 2 Labradorit 1 Augit dem Augit aus, ohne tt das Gegenteil ein. ıß der Abkühlungs- ;keit ist groß. (Fig. 43). der Verfolgung der Er- :s Gemisches 9 Augit, ildeten sich zirka 50⁰ Schmelzpunkt Magnetit Nadeln von Olivin aber nger Anzahl (bei 1150⁰). Bei 1140⁰ erfolgt reichliche Augitbildung und :elne Olivinnadeln, hierauf setzt sich bis 1090⁰ die Augitbildung fort.

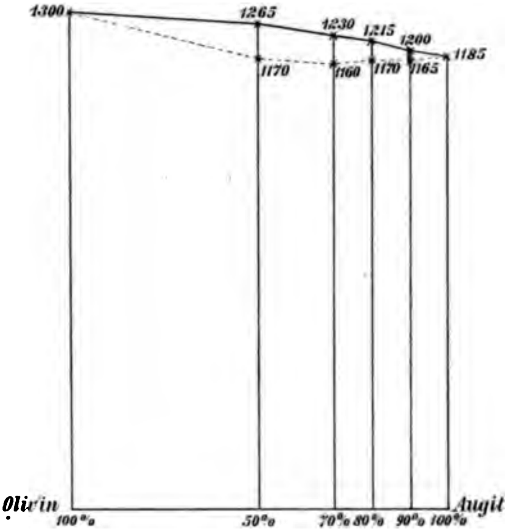


Fig. 44.
Mischungen von Olivin-Augit.
——— Schmelzpunktkurve der Kristalle.
.... Schmelzpunktkurve der Gläser.

Mischungen von Albit und Magnetit liegt der eutektische Punkt für · bei der Mischung : Magnetit, Magnetit :h überhaupt zuerst aus. ,eucit-Augit liegt der Punkt bei 4 Augit zumeist scheidet sich uerst etwas Augit aus, Reihenfolge ist Augit, git.

Olivin-Labradorit ›rechend der Mischung r 1 Olivin der eutek- ıkt gar keine Rolle, scheidet sich immer ın aus, wie sowohl aus :hen von J. Lenarčič :n von mir ausgeführten Die untere Kurve be- uf die Gläser. (Fig. 45.)

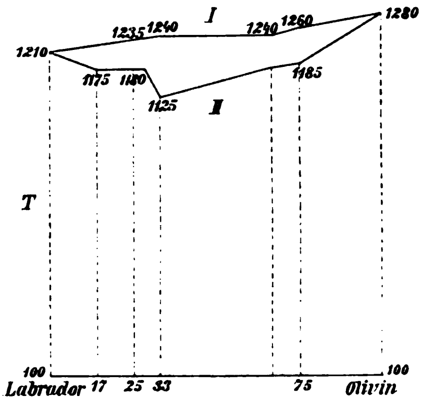


Fig. 45.
Mischungen von Olivin und Labradorit.

n Ausnahmefall will ich behandeln, den von Elaeolith und Augit, der Schmelzpunkt der kristallinischen Gemenge unter den Schmelz- :r Komponenten liegt, hier folgen also die kristallinischen Gemenge AOULTschen Gesetz, aber man macht die Wahrnehmung, daß die ıkte fast aller Mischungen fast gleich sind und eine gerade Linie (hori-

zontale) bilden. Die Ausscheidung selbst geht aber so vor sich, daß der Augit sich zuerst bildet. (Fig. 46.)

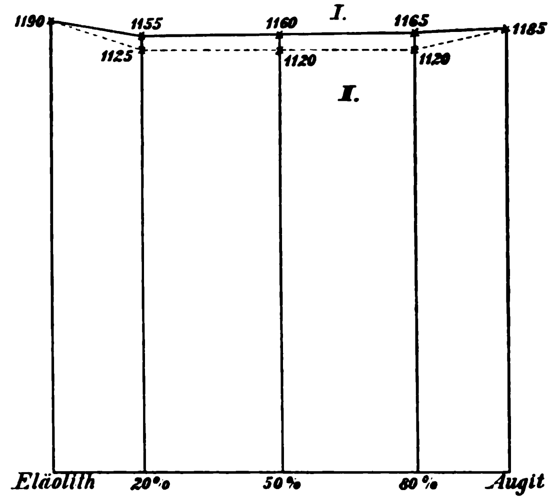


Fig. 46.
Gemenge von Elaeolith und Augit.
——— Schmelzpunkte der Kristallgemenge.
.... Schmelzpunkte der Gläser.

M. Vučnik[1] unt die Mischungen Hed(Albit, die Schmel erniedrigungen unte Schmelzpunkt der ı schmelzenden Kom sind sehr gering, w stehendes Diagramm (Fig. 47.)

Der Einfluß des tischen Punktes auf (scheidungsfolge ist a so großer als er wär(man nur die Aussc als von der chemisc sammensetzung und c des eutektischen Pun hängig ansieht, in V keit ist nur bei Mineralgemengen d: scheidungsfolge schw wie sich in Gesteine z. B. bei Augit-Labr: bei Leucit-Augit, Nephelin-Labrador, in anderen Fällen ist sie eine stets kehrende, wie dies von H. Rosenbusch hervorgehoben wurde.

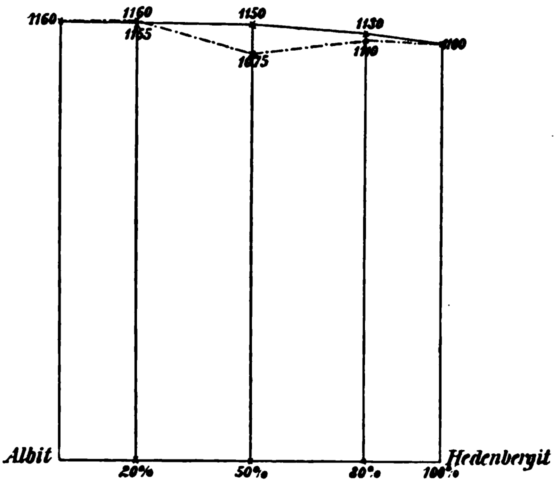


Fig. 47.
Mischungen von Albit-Hedenbergit.
——— Schmelzpunkte der kristallinen Gemenge.
.... Schmelzpunkte der Gläser.

Wie wir gesehen geht die Ausscheid(Mineralien in der schmelze bei niedrig peratur vor sich, die ist demnach im allg nicht anwendbar, es sich hier um die Lö in unterkühlter S((Fig. 42.)

Man macht die nehmung, daß bei Temperaturen die e Verbindungen die sch lichsten sind, diese, Eisenoxyd, Spinell, M scheiden sich zuerst a folgen Apatit und Tit die einfacheren Silik: Olivin, Augit, erst d komplizierteren Mole

Die Impfung kan gewissen Einfluß hab(Mengenverhältnis spielt oft gar keine Rolle. Bei so vielen Komponent(sie in den Gesteinen vorkommen, spielen auch die chemischen Reakti(

[1] Vergl. M. Vučnik Zentralblatt f. Min. 1904, 343.

der dissoziierten Lösung eine große Rolle und daher wird die Ausscheidung nicht so vor sich gehen, als wenn es sich nur um Gemenge handeln würde, es bilden sich oft neue Verbindungen.

Bei zwei Komponenten ist also die Ausscheidungsfolge nur zum Teil von der chemischen Zusammensetzung und der eutektischen Mischung abhängig, gewisse Verbindungen einfacher Zusammensetzung, welche wenig oder gar nicht dissoziiert sind, wie die Oxyde, Aluminate, Orthosilikate scheiden sich zuerst ab, es sind auch solche Körper, die großes Kristallisationsvermögen und große Stabilität bezüglich ihrer Bildungsgeschwindigkeit haben.

Ausscheidungsfolge bei drei Komponenten.

Der Einfluß einer dritten Komponente scheint oft recht groß zu sein und die Ausscheidungsfolge kann hier teilweise eine andere sein, dies zeigen unveröffentlichte Versuche von H. Schleimer bezüglich Labrador-Augit-Magnetit und Labrador-Augit-Olivin. Bemerkenswert war hierbei, daß wie bei früheren Messungen für die kristallisierten Bestandteile der Schmelzpunkt sich wieder als nahezu additiv erwies. Bei den Gläsern erfolgte eine Schmelzpunktserniedrigung, aber während sie der Theorie nach viel bedeutender sein sollte als bei zwei Komponenten, ist dies nicht stets der Fall. Bei den genannten Gemengen war keine Schmelzpunktserniedrigung von über 100° unter dem der niedrigst schmelzenden Komponente zu konstatieren und für sehr verschiedene Konzentrationen waren oft nur 25° Unterschied. Auffallend groß war aber die Schmelzpunktserniedrigung bei einigen Albit-Augit-Magnetitgläsern und bei nephelinhaltigen, bei diesen zeigen auch die kristallinen Gemenge Schmelzpunkterniedrigung.

Bei drei Komponenten wird sich ein Stoff in den beiden anderen lösen, die Sachlage wird aber dadurch kompliziert, daß sich alle Komponenten mischen, die gemeinsame Löslichkeit wird sich ändern.

Wir haben in diesem Falle, wenn wir uns eine Schmelze aus drei verschiedenen Körpern in der amorphen Phase denken, einen ternären, eutektischen Punkt. (Bei den kristallisierten Phasen erhalten wir meistens keine Schmelzpunktserniedrigung unter der leicht schmelzbarsten Komponente.) Theoretisch müßte sich derjenige Stoff zuerst ausscheiden, der in bezug auf die Zusammensetzung im eutektischen Punkte im größeren Überschuß ist. Bei einigen Mineralgemengen ist dies der Fall, bei anderen aber durchaus nicht.

Bei vielen natürlichen Augit-Labradoritgesteinen ist der Augit der erst ausgeschiedene Bestandteil, z. B. bei Melaphyren, manchen Basalten.

Bei anderen Basalten, auch den Diabasen, Ophiten, findet das umgekehrte statt. Man hat zur Erklärung dieses abweichenden Verhaltens verschiedene Gründe angegeben, von denen immerhin ein wahrscheinlicher derjenige ist, der auf dem verschiedenen Mengenverhältnis beruht, welches mit dem eutektischen Punkte zusammenhängt. Es ist aber jedenfalls auch die Temperatur, d. h. die Unterkühlung, von größerer Wichtigkeit, diese kann den Einfluß des Mengenverhältnisses vermindern. In manchen Fällen scheint bei drei Komponenten die Unterkühlung geringer zu werden als bei zwei. Es ist also die beobachtete Ausscheidungsart die resultierende zweier Faktoren, der chemischen Zusammensetzung und der Abkühlungsverhältnisse, d. i. der Temperatur.

Wir haben bei drei Komponenten, wenn sie erheblich in Ionen gespalten sind, natürlich eine Veränderung der Löslichkeit nach dem W. Nernstschen Gesetze der Löslichkeitsbeeinflussung zu erwarten; diese wird bekanntlich davon abhängig sein, ob ein Salz mit gemeinschaftlichem Ion zugesetzt wird oder ein solches, das mit dem ersten kein gemeinschaftliches Ion besitzt. Aber der Vergleich mit wässerigen Lösungen, für welche jenes Gesetz gilt, ist nicht sehr einfach, da wir ja nicht wissen, wie weit hier Ionenspaltung vorliegt, sie dürfte nicht bedeutend sein.

Nehmen wir den in meinem Laboratorium von H. SCHLEIMER untersuch Fall der drei Komponenten Magnetit, Augit, Labrador, so wird die Löslichk des Magnetits in Labrador durch Gegenwart resp. Zusatz eines eisenhaltigen Aug geringer werden, was auch tatsächlich eintritt. Ob durch Zusatz von Magne zu Augit die Löslichkeit in Labrador fällt oder nicht, läßt sich experimen nicht gut feststellen, dagegen löst sich Labrador bei Gegenwart von Magne leichter in Augit. Parallelversuche mit eisenfreiem Augit sind noch nicht durc geführt. Der Hauptunterschied zwischen dem Fall zweier Komponenten (Lab dorit-Augit, Labradorit-Magnetit) und dem erwähnten mit drei Komponenten lie nach Versuchen, welche unter dem Mikroskop ausgeführt wurden, darin, daß d Unterkühlung z. T. seltener eintritt als in dem ersten Falle.

Immerhin zeigen auch hier die Beobachtungen der Erstarrung unter dem Mikroskop, daß Augit, Magnetit, Olivin die Tendenz haben, sich zuerst auszu scheiden. Bei einer Mischung von 15 Magnetit, 75 Labrador, 10 Augit schied sich bei 1190⁰, also wenige Grade unter dem Schmelzpunkt, zuerst Magnetit aus, es scheidet sich daneben noch wenig Augit ab, bei 1185⁰ dagegen Labradorit, bei 1180⁰ wieder etwas Augit, und dann folgt bei 1170⁰ Plagioklas-ausscheidung, welche bald sehr gering ist, bald aber stürmisch verläuft. Trotzdem hier die Aus-scheidung fast schon bei dem Schmelzpunkt be-ginnt, verläuft sie nicht nach der Theorie der stabilen Gleichgewichte.

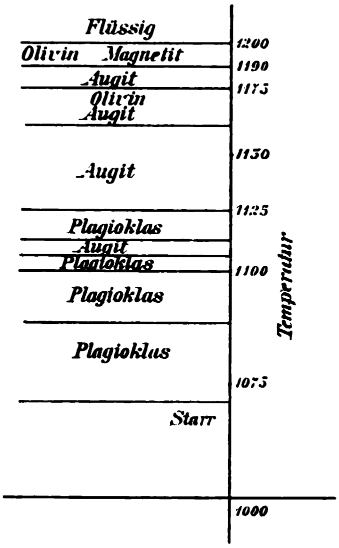


Fig. 48.

Bei einer Mischung 5 Olivin, 35 Labradorit, 60 Augit schied sich bei Erstarrung von 1200⁰ auf 1190⁰ zuerst Olivin aus, daneben gleich-zeitig etwas Magnetit, hierauf folgt Augit bis 1180⁰, dann wieder Olivin bis 1175⁰, es be-ginnt die Augitausscheidung wieder bei 1170⁰ und dauert bis 1125⁰, dann scheidet sich etwas Plagioklas aus, hierauf bei 1120⁰ wieder etwas Augit und dann mit etwas Augit von 1110⁰ ununterbrochen Plagioklas. (Fig. 48.)

Vergleicht man die Erstarrungspunkte der Silikate mit ihren Schmelzpunkten, so findet man wegen der Unterkühlung große Differenzen (bis 150⁰). Für die Erstarrungspunkte der Gemenge, wie sie z. B. unter dem Mikroskop bestimmbar sind, kommt man zu dem unerwarteten Resultat, daß die Intervalle der Erstarrung der einzelnen Minerale enorm groß sind, bis 270⁰ betragen, während die Schmelzpunktsintervalle bei zwei Komponenten ziemlich gering sind, 20 bis 30⁰, nur ganz ausnahmsweise, wie bei der Orthoklas-Augitmischung, 60–80⁰. Bei drei Komponenten sind sie allerdings stärker und auch schwer bestimmbar und haben bei diesen die Schmelzpunktbestimmungen geringeren Wert. Es ist aber nicht gestattet, ohne weiteres den niedrigsten Erstarrungspunkt als den Punkt größter Schmelzpunkterniedrigung aufzufassen, denn z. B. bei der Mischung 9 Labradorit 1 Augit ist der Schmelzpunkt zirka 1120—1140⁰, der Erstarrungspunkt variiert im Intervalle 1145—1020⁰, die Ausscheidung erfolgt im unterkühlten Zustande. Den letzten Punkt zur Berechnung der Schmelzpunkterniedrigung aufzufassen, ist, abgesehen von der Unterkühlung, nicht gestattet, da sich in jenem Falle bei 1020⁰ keine eutektische Mischung ausscheidet, wie theoretisch anzunehmen wäre; ähnliches wird bei anderen Mischungen beobachtet.

Sulfide und Calciumkarbonat in Eruptivgesteinen. Bei normalem Druck erhitzt, zersetzen sich diese Mineralien. Unter bestimmten Druck wird

nicht eintreten. Nach H. LE CHATELIER[1] dissoziiert sich bei 1000° $CaCO_3$ r. 1000 kg Druck nicht, es kann also schmelzen und wieder erstarren. Dazu also ein großer Druck nötig, es wird aber im Magma im allgemeinen nicht r Calcitbildung kommen, da sich kieselsaurer Kalk bilden wird.

Bezüglich des Vorkommens von Sulfiden in Silikatmagmen macht VOGT[2] auf einen Unterschied zwischen der Löslichkeit der Silikate, Aluminate, ate ineinander und der Löslichkeit von Sulfiden in Silikaten aufmerksam: e erstgenannten sind unbegrenzt ineinander löslich, die letzteren dagegen zeigen grenzte Löslichkeit. Die Löslichkeit des Sulfids in Silikat ist bei zirka 1100° imal, bei steigender Temperatur wird sie stark zunehmen; basische Magmen en stärker wie sauere.

Anwendung der VAN'T HOFFschen Formel. J. L. VOGT[2] ist der Anht, daß die Formel für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung Δ, nämlich

$$\Delta = \frac{0.0198\ T^2}{q},$$

rin q die Schmelzwärme von 1 g und T den Schmelzpunkt des ausfrierenden sungsmittels bedeuten, auch auf die Silikatschmelzlösungen anwendbar sei; er mmt zu dem Resultate, daß bei einfachen Silikaten, Diopsid, Olivin, Anorthit, s Molekulargewicht den Formeln

$$CaMgSi_2O_6, \quad Mg_2SiO_4, \quad CaAl_2Si_2O_8$$

tspräche, daß also in der Schmelzlösung keine Doppelmoleküle vorhanden seien. e Schwierigkeit, das zu entscheiden, ist groß, wir haben bisher noch wenig naue Bestimmungen von q, wir wissen nur, daß die Werte von q untereinder wenig verschieden sind, zirka 100 g-kal. gleichkommen, auch die neueren stimmungen von J. L. VOGT sind wenig genau. Die Bestimmungen von T sind türlich nur auf 20—30° genau und können daher in der Bestimmung von größere Fehler eintreten.

MICHAELA VUČNIK[3] hat an einer Reihe von Silikatgemengen die Anwendurkeit der Formel

$$t = \frac{m}{M} \times \frac{0.02\ T^2}{q}$$

ersucht, indem die gefundene Schmelzpunktserniedrigung t (vergl. p. 19) mit der s der Formel berechneten verglichen wurde. Die Schmelzwärmen wurden aus eobachtungen R. AKERMANS, die J. L. VOGT gibt, eingestellt, der Wert weicht ei den meisten von 100 kal. wenig ab. Es ergab sich, daß unter neun Berechungen nur **eine** unter der Annahme, das Molekulargewicht der Verbindung stimme it der einfachen Formel, mit der Beobachtung übereinstimmt. Bei den übrigen ar ein größerer Molekularkomplex anzunehmen, aber um Beobachtung und Bechnung teilweise in Übereinstimmung zu bringen, wäre es nötig, die Molekularewichte derselben Verbindung bald mit 6, bald mit 3 oder 2 zu multiplizieren; ine solche Annahme bedingt Änderung des Molekularzustandes in der Lösung ei verschiedener Konzentration und es spricht das in Verbindung mit dem gengen Einfluß der Konzentration nicht für die praktische Anwendbarkeit der Formel, ogesehen von der allgemeinen Unsicherheit der Bestimmung von q und T (als osolute Zahl) und dem Umstande, daß in einigen Fällen gar keine Schmelzunktserniedrigung stattfand. Wahrscheinlich zeigen die Silikatschmelzen doch

[1] C. R. **115**, 1892, 817. — [2] Die Silikatschmelzlösungen, p. 140; Z. f. Elektrochemie, , 852, 1903; Bericht des V. internat. Congr. f. angew. Chemie, Berlin 1903, Bd. I, p. 70. — Centralblatt f. Miner., 1904, 370.

zum Teil von den wässerigen Lösungen abweichende Eigenschaften, sie sind sehr konzentrierte.

Bei Berechnungen von B. Vukits[1] an einer Reihe von Eläolith-Augit-Eläolith-Diopsid-Schmelzen waren bald größere, bald kleinere Schmelzpu emiedrigungen als die Berechnung gibt, beobachtet worden; es ließ sich k Gesetzmäßigkeit konstatieren. Eine konstant zu hohe Schmelzpunktserniedrig könnte durch die Dissoziation erklärt werden, aber die beobachteten Unre mäßigkeiten zeigen, daß die Formel praktisch schwer anwendbar ist; es tr eben, wie ja gezeigt wurde, chemische Reaktionen ein, und wir haben es mit einer verdünnten Lösung zu tun. Die Anwendbarkeit der Formel würde d auf jene Fälle beschränkt sein, in welchen der Dissoziationsgrad vernachläs werden kann, in welchen keine doppelten Umsetzungen stattfinden und welchen eine der Komponenten im großen Überschuß ist; diese könnten Prüfung des Molekulargewichtes sich eignen. Noch schwieriger ist J. L. Vog Abkühlungsmethode; die Unterkühlung und der Mangel an Rühren verursac tatsächliche Fehler und auch durch verschiedene Kristallisationsgeschwindigk können Störungen entstehen.

Bestimmungen des Molekulargewichtes. — Wenn die Form $t = \frac{m}{M} \Delta$ gültig wäre, so könnten wir daraus das Molekulargewicht M der bei teilweisen Ausfrieren der anderen Komponente in der Lösung zurückbleib den einen Komponente des Gemisches berechnen. Wir haben aber geseh daß die praktische Anwendung zweifelhaft ist, ferner kennen wir den Dis ziationsgrad nicht, abgesehen davon sind ja auch die Fehlerquellen groß J. L. Vogt vernachlässigt die Dissoziation und kommt unter Anwendung d früher erwähnten Formel zu dem Resultat, welches ich nicht für richtig halt daß die Molekularformeln der in einer Schmelze gelösten Mineralien nicl »polymer« seien.[3] Gerade dieser Satz dürfte sehr anfechtbar sein, denn aus d Beobachtungen und Berechnungen von M. Vučnik und mir geht hervor, daß d van't Hoffsche Formel höchstens dann anwendbar wäre, wenn man annimm daß die Molekulargewichte Multipla der einfachen Formeln sind Allerdings ist die Anwendbarkeit der Formel überhaupt beschränkt. Was fest Silikate anbelangt, so sind sie jedoch gewiß polymerisierte, ich vermute, daß de Molekularkomplex kristallisierter Silikate sogar ein beträchtlicher ist.

Freilich wäre es immerhin denkbar, daß verschiedene Silikate bezüglich der Molekülgröße sich sehr verschieden verhalten, und daß bei einigen, wie ic vermute, bei jenen, die bei hoher Temperatur sich zuerst ausscheiden, wie z. B bei Olivin, auch das feste Molekül nur wenig von dem chemischen differiert, d. h nur ein wenig vielfaches ist und vielleicht in der Schmelzlösung mit ihm überein stimmt, bei Al-haltigen Silikaten dürfte aber eine weitgehendere Polymerisation beim Übergang in feste Zustände eintreten, worauf die großen Kristallisations wärmen hindeuten.

Übersicht. — Auf die Reihenfolge der Ausscheidungen üben verschieden Faktoren Einfluß aus. Wir haben zu unterscheiden zwischen jenen Verbindungen welche sich unter allen Umständen zuerst ausscheiden, ob sie nun in große oder geringer Menge vorhanden sind; zu diesen gehören Korund, Eisenglanz Magnetit, Spinell (Titanit), Apatit, Olivin, wahrscheinlich auch einfache Augite Hier spielt das Kristallisationsvermögen und jedenfalls die Affinität, die wiede mit der geringen Löslichkeit im Restmagma zusammenhängt, eine Rolle. Be einigen müßte man den eutektischen Punkt gleich dem Schmelzpunkt setzen.

Bei einer zweiten Klasse von Körpern: Tonerde-Augit, Labrador, Anorthi

---

1 Centralbl. f. Miner., 1904, p. 754. — 2 Siehe Nachtrag. — 3 J. L. Vogt, Die Silikat schmelzlösungen. Kristiania 1903. — 4 Vergl. Kap. III.

ucit, Nephelin ist Einfluß des Mengenverhältnisses verglichen mit dem eutekchen Punkt wahrnehmbar, aber Augite haben mehr die Tendenz, sich vor den dern Mineralien auszuscheiden.

Die komplexen Moleküle Albit, Orthoklas scheiden sich wahrscheinlich inge geringen Kristallisationsvermögens zuletzt aus.

Die Ausscheidungsfolge bei Gesteinen, welche mehrere, 4—6 Komponenten halten, die ja nicht nur Silikate, sondern z. T. auch (abgesehen von Sulfiden) yde, Phosphate, Aluminate etc. sind, auf welche die eutektische Regel auch nicht er anwendbar ist, wenn die Verbindungen kein gemeinschaftliches Metall oder on enthalten, da sie dann neue Salze bilden, ist daher nicht, wie J. H. L. Vogt int, nur nach der eutektischen Regel zu beurteilen, sondern sie ist die Resulende einer Reihe von Faktoren; vor allem treten in dem erwähnten Falle bei ehreren Komponenten chemische Reaktionen ein, wobei es zuerst zur Bildung einher Verbindungen kommt. Sieht man von diesen ab, so ist noch die Bildung n Mischkristallen zu berücksichtigen, in welchem Falle die eutektische Kurve odifiziert wird, endlich sind die früher erwähnten Faktoren: Unterkühlung, verchiedenes Kristallisationsvermögen und Kristallisationsgeschwindigkeit, die Polyerisation von tatsächlichem Einflusse.

Zusammenhang der Ausscheidungsfolge mit dem Molekularolumen. — Die Tatsache, daß die in kristallinen Schiefern vorkommenden ineralien solche von kleinem Volumen sind, hat auch die Frage angeregt, ob nicht ie Ausscheidungsfolge mit dem Molekularvolumen zusammenhängen könne. Es bt, wie F. Loewinson-Lessing[1] gezeigt hat, zwei Klassen von Körpern, solche, bei enen das Molekularvolumen der Verbindung kleiner als das der Oxyde ist, s welchen die Verbindung zusammengesetzt werden kann und solche, bei denen ieses größer ist; dieser Autor glaubt nun, daß jene Verbindungen, bei welchen Kontraktion stattfindet, sich zuerst ausscheiden, diejenigen, die ein entgegensetztes Verhältnis zeigen, später. Dasjenige Mineral werde sich nach diesem utor früher ausscheiden, welches die größere Kontraktion aufweist, und die Auscheidungsfolge sei von dem sogenannten M. Berthelotschen Prinzip der maxinalen Arbeit regiert, welches aber trotz des richtigen Namens das unrichtige rinzip von der maximalen Wärmeentwickelung ist. F. Loewinson-Lessing hat efunden, daß das wirkliche Molekularvolumen bei Feldspaten, Nephelin, Leucit, rößer ist als das theoretische, bei Pyroxen, Olivin, Amphibol, Biotit ist das egenteil richtig, letztere weisen eine Kontraktion auf.

Was das M. Berthelotsche Gesetz anbelangt, so ist seine Heranziehung m so weniger notwendig, als es ja kein allgemeines Naturgesetz ist (vergl. Kap. XIII).

Ein anderer Gesichtspunkt wäre der, ob das Molekularvolumen der zurst gebildeten Mineralien nicht überhaupt größer oder kleiner wäre als das er zuletzt gebildeten.[2] Hierbei tritt aber wohl die Unsicherheit bezüglich des Molekulargewichtes ein. Sähe man davon ab und nehme die einfachsten Verbindungen, so wären allerdings die zuerst ausgeschiedenen, Magnetit, Korund, Eisenglanz, durch geringeres Molekularvolumen ausgezeichnet, dann kämen die Olivine, Augite, Feldspate; das wäre also ungefähr die Ausscheidungsfolge, eine Ausnahme würden Leucit und Nephelin machen, ebenso Quarz und Biotit. Das st aber im ganzen sehr unwahrscheinlich.

Ein Vergleich der Molekularvolumina hat aber meiner Ansicht nach nur lann einen Wert, wenn dieser durch chemische Gleichungen geschieht; auf diese Weise erhellt dann, daß bei der Umwandlung eines Eruptivgesteines in die Betandteile eines Schiefergesteines eine Verminderung des Molekularvolumens stattindet. Der Vergleich der Molekularvolumina einzelner Mineralien ist ohne Kenntnis ler Molekulargewichte ganz wertlos. Je komplizierter die Formel, je höher das

---

[1] l. c., p. 327. — [2] Vergl. C. Doelter, Centralblatt f. Min. 1903, 619.

Molekulargewicht; es ist aber beispielsweise ganz willkürlich, wenn man die Fo der Hornblende gegenüber der des Augits verdoppelt. Nephelin $NaAlSiO_4$ ein ganz anderes Molekularvolumen als wenn man für Nephelin $Na_8Al_8Si_8$ zur Formel wählt. Nur Mineralien mit demselben Sauerstoffgehalt sind gleichbar. Einen gewissen Wert hat der Vergleich des Molekularvolumens Verbindung mit dem dieselbe zusammensetzenden Oxyde.[1]

Würde man die Reihenfolge der Ausscheidungen und der Molekularvolum vergleichen, so käme man zu dem unrichtigen Resultate, daß die zuerst geschiedenen, also bei höherer Temperatur gebildeten, ein geringeres Volum hab als die bei niedriger Temperatur gebildeten; allerdings gäbe es immer noch vi Ausnahmen, wie bei Quarz, Monticellit, Wollastonit, Nephelin. Aber ich glaube, Vergleich hat nur den Wert zu zeigen, daß, wie wir früher sahen, die einfach Verbindungen sich zuerst ausscheiden. Später soll gezeigt werden, daß die un Druck entstehenden Bestandteile der Schiefergesteine die Tendenz haben, Verb dungen mit kleinerem Volum zu bilden, es stimmt dies mit dem VAN'T HOFFsch Satze:[2] »Druckzunahme begünstigt das System mit kleinerem Volume Da nun die Umwandlung der Verbindungen, welche in den Erstarrungsgestein vorkommen, in die der Schiefergesteine reversibel sein dürfte, und, wie der Versu zeigt, aus letzteren bei hoher Temperatur die ersteren entstehen, hierbei ab eine Volumvergrößerung eintritt, so dürfte nach dem VAN'T HOFFschen Satze Druckverminderung begünstigt das System mit größerem Volume den Erstarrungsmineralien Olivin, Augit, Magnetit, Spinell ein größeres Volum zukommen, als den Bestandteilen der Schiefergesteine, und dürften daher die a den einfachsten chemischen Formeln berechneten Molekularvolumina nicht i allen Fällen die richtigen sein.

Man hat auch die Reihenfolge der Ausscheidungen mit de spezifischen Gewichte in Verbindung gebracht,[3] und ich glaube, da dieser Vergleich besser ist als der der unbekannten Molekularvolumina; allerding wenn man wie H. ROSENBUSCH annimmt, die Reihenfolge sei die nach de Basizität, so müssen auch die schwersten Bestandteile im allgemeinen wenigste sich zuerst ausscheiden, was auch richtig ist. Wie wir sehen werden, ist bei de Mineralien der Schiefergesteine ähnliches der Fall, die Kristallisationskraft nimm mit dem spezifischen Gewicht ab.

Viel mehr Wert als auf diese Faktoren lege ich auf die Komplexität de Moleküle der ausgeschiedenen Verbindungen und auf das Kristallisationsvermögen. Bei höherer Temperatur scheint Komplexbildung schwer möglich, diese wird erst bei niedriger Temperatur erleichtert. Die einfachsten Verbindungen sind daher die zuerst gebildeten, und Albit, Nephelin, Orthoklas als die zuletzt sich ausscheidenden sind die komplexeren Moleküle. Bei hoher Temperatur sind die einfachen Verbindungen stabiler, das sind eben auch solche mit großem Kristallisationsvermögen.

Einfluß der Temperaturverhältnisse.

Bei rascher oder langsamer Abkühlung kann die Abscheidung verschieden sein, bei isomorphen Mischungen ist dies der Fall; so bildet sich von Plagioklasen der Labrador bei rascher Abkühlung fast ausschließlich, die anderen Mischkristalle bilden sich seltener. Von Wichtigkeit sind folgende Faktoren:

1. Die Temperatur der Ausscheidung.
2. Die Maximaltemperatur, bis zu welcher die Schmelze erhitzt war.
3. Schwankungen der Temperatur während der Abkühlung.

K. SCHAUM und W. SCHÖNBECK[4] kommen bei Untersuchung des Benzophenon zu dem allgemeinen Schluß, daß die Unterkühlung begünstigt wird

[1] F. LOEWINSON-LESSING, Congrès géol. St. Petersburg, 1899, 330. — [2] Vorlesungen I. 150, 1898. — [3] Vergl. LOEWINSON-LESSING, l. c., p. 344. — [4] Ann. d. Phys. (4) 8, p. 652, 1902.

durch hohes Erhitzen über den Gefrierpunkt; 2. durch Verlängerung r Dauer des Erhitzens; 3. durch die Häufigkeit der Schmelzungen; durch die Anwesenheit von Beimengungen. Bezüglich der drei ersten ikte habe ich an Silikatschmelzen ganz ähnliche Erfahrungen gemacht, und e Regeln sind daher auch auf Silikatschmelzen anwendbar. Der Einfluß der Abilung erstreckt sich aber auch auf die Möglichkeit der Ausscheidung mancher rbindungen.

Die Mineralien der Schlacken sind zum Teil andere als die der Gesteine, teilweise von der verschiedenen chemischen Zusammensetzung abhängig ist, n auch bei analogen künstlichen Schmelzen, welche lange Zeit abgekühlt wurden, en sich Unterschiede erkennen. Die Schlacke durchläuft das zur Kristalliion nötige Temperaturgebiet von 1000—1200⁰ in wenigen Minuten, während on bei künstlichen Schmelzen dieses Gebiet während mehreren Stunden konstant alten werden kann. Es bilden sich daher bei Schlacken viele nicht stabile bindungen. Auch scheinen die chemischen Reaktionen in der Schlacke, welche rgemäß sehr rapid verlaufen, immer gleichmäßig zu verlaufen, daher die Abgigkeit der Mineralbildung von der chemischen Zusammensetzung. Bei den lacken sind daher die Vorgänge am einfachsten, sie sind aber nicht unbedingt auf steine übertragbar.

Wir sehen, daß bei rasch gekühlten Schlacken sich andere Mineralien bilden in Gesteinen, die langsame Abkühlung aufweisen; selbstverständlich zeigen ch rasch gekühlte Schmelzen oft Unterschiede von langsam gekühlten. Es den sich metastabile Formen, zu diesen gehört der Spinell, insbesondere der lkspinell, nach J. L. VOGT der Monticellit, dann wohl auch Melilith; die den türlichen Gesteinen entsprechenden Verbindungen bilden sich bei tieferen Temraturen und langsamer Abkühlung.

Resorption und Korrosion von Gesteinsbestandteilen ist eine der Ausseidung entgegengesetzte Erscheinung. Wenn bei gleichbleibendem Druck d Temperatur ein Mineral sich zuerst ausgeschieden hat, so kann der Magmat auf dieses wieder lösend einwirken, weil bei der weiteren Erstarrung durch e freiwerdende Schmelzwärme Temperaturerhöhung eintritt, es kann daher s zuerst gebildete Mineral teilweise oder ganz zur Lösung kommen, was von n Sättigungsverhältnissen abhängt.[1] Da aber den Verhältnissen in der Natur tsprechend die Temperatur der Schmelze bei Abkühlung sinkt, so wird dadurch e Korrosion aufgehalten werden. Von großem Einflusse kann aber auch der chselnde Druck sein; wenn dieser sich vermindert, so ändern sich die Schmelznkte und die Korrosion kann sich vergrößern, wozu die erhöhte Löslichkeit i geringem Druck beitragen kann, dann wird es vorkommen, daß nur einige hwer schmelzbare und schwer lösliche Bestandteile zurückbleiben: z. B. Quarz, ucit, Olivin. Auch das Entweichen des Wassers kann das Gleichgewicht rschieben.

Die Ausscheidungsfolge wird gewöhnlich als entgegengesetzt der Resorptionslge dargestellt, es ist jedoch dies nicht völlig richtig, da viele Faktoren von nfluß sein können.[2]

bhängigkeit der Mineralausscheidung von der chemischen Zusammensetzung der Schmelze.

Wenn wir von den Schmelzen absehen, welche mehr oder minder große engen von Mineralisatoren (siehe oben p. 115) enthalten, so kann man den tz aufstellen, daß z. T. die Ausscheidung der Mineralien von der quantitativen Zummensetzung der Schmelze, aus welchen sie sich bilden, abhängt; die näheren

---

1 Vergl. J. L. VOGT, l. c. II, 157, 1904 und darin die Mitteilung von E. HEYN. — F. ZIRKEL, Petrographie I, 753.

Bedingungen sind von A. LAGORIO,[1] J. L. VOGT und J. MOROZÉWICZ un sucht worden.

Olivin bildet sich aus basischen Mg-, Fe- und Mn-reichen Schme Monticellit $CaMgSiO_4$ bildet sich bei bedeutendem Kalkgehalt und rascher kühlung. In Schmelzen, die neben MgO 8—13 CaO enthalten, bildet sich erst Enstatit, später Augit. Eisenglanz scheidet sich bei geringem Gehalt FeO aus.

Für Spinell und Korund hat J. MOROZÉWICZ[2] die speziellen Bedingung der Ausscheidung berechnet. Er meint, daß mit Tonerde gesättigte Mag solche sind, in welchen das Verhältnis der Tonerde zu den Basen der Alu silikate gleich 1 ist; solche gesättigte Alumosilikatmagmen von gemischtem Ty $(K_2, Na_2, Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ ($n = 2$ bis 13) sind bei hoher Temperatur fähig, T erde zu lösen und übersättigte Lösungen zu bilden. Während reine Na- Silikatmagmen stark Tonerde lösen, sollen kalkreiche nicht befähigt sein, Tone zu lösen. (?) Die übersättigten Alumosilikatlösungen, sowohl gemischte wie einfa von der Zusammensetzung $(K_2, Na_2, Ca)O, m Al_2O_3, n SiO_2$ (wobei wieder $n = 2$ 13 ist), scheiden den ganzen Überschuß $m - 1$ von Tonerde in Korundform wenn sie nicht etwa viel MgO, FeO enthalten und wenn n nicht $>$ al ist, dagegen in Spinellform, wenn sie mehr als $^1/_2$ % MgO und FeO enthal oder wenn $n > 6$ und wenn Magnesia nicht enthalten ist, in Sillimanitform.

Indessen gibt es auch Ausnahmen, vor allem sind die Abkühlungsbedingung von Wichtigkeit. Spinell bildet sich vorwiegend bei rascher Abkühlung, ein Versuche zeigen aber, daß Korund und Spinell sich auch dort bilden, wo ih Bildung nicht zu erwarten wäre, wenn man nur von dem Verhältnis der Tone zu den Basen der Alumosilikate ausginge; so erhielt B. VUKITS beim Zusamm schmelzen von Augit und Eläolith Korund, was nicht mit jener Regel übereinstim da kein Überschuß von Tonerde vorhanden ist. Ebenso erhielt M. VUČNIK b Zusammenschmelzen von Magnetit und Anorthit Spinell, trotzdem hier ein Üb schuß von Tonerde nicht vorhanden ist, also nicht mehr als zur Individualisati des Anorthits nötig gewesen wäre. Auch die Regel von J. H. PRATT[3] ist für di Fälle nicht zuläßig. Überhaupt kann jedes Magma Tonerde lösen. (Vgl. Nachtra

J. L. VOGT stellt den Satz auf, daß die Mineralbildung im Schmelzfluß g prinzipiell von der chemischen Zusammensetzung der Durchschnittsmasse abhän die Mineralbildung beruht auf chemischen Massenwirkungen. Die verschiede artigen physikalischen Bedingungen üben nur einen sekundär wirkenden Einfluß i die Mineralbildung aus. Für die von J. L. VOGT untersuchten Schlacken hä die Mineralausscheidung von dem Aziditätsgrad ab. J. L. VOGT hat für eine gro Anzahl Schlacken die Abhängigkeit der Ausscheidung von der speziellen chemisch Zusammensetzung nachgewiesen. H. v. JÜPTNER[4] gibt eine graphische Darstellu der Schmelzwärmen im Zusammenhange mit der chemischen Zusammensetzu der Schlacken.

Er hat versucht, für Schlacken ähnliche Schmelzpunktskurven, wie sie f andere Lösungen und für Legierungen bekannt sind, zu konstruieren; die Schme punkte sind aber wenig genau, daher bedient er sich der R. AKERMANschen Schme wärmebestimmungen, wobei er allerdings ohne weiteres Proportionalität zwisch Schmelzwärmen und Schmelztemperaturen annimmt. Die Minima dieser Kurv fallen mit den Grenzen der Mineralbezirke J. L. VOGTS zusammen. Erschwere wirkt das geringe Kristallisationsbestreben, so daß wirklich eutektische Gemen selten auftreten, sondern meistens Gläser. Wenn mir auch die Daten, welcher si H. v. JÜPTNER bediente, doch noch zu wenig genau erscheinen, um zu ein definitiven Resultate zu gelangen, so haben sie immerhin großes Interesse.

---

[1] Min.-petr. Mitt. **8**, 1887. — [2] G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. 1899, Bd. **18**. — [3] Ameri Journ. 1899. **158**, 227. — [4] Siderologie, p. 255, Taf. XI; G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. 19 Physikalische Chemie 1905, 280.

Wir müssten daher aus der von J. L. Vogt bewiesenen Übereinstimmung chemischen Zusammensetzung und der Ausscheidung annehmen, daß in den cken sich fast immer dieselben Reaktionen bilden, und daß hier allein das enwirkungsgesetz resp. das Eutektikum maßgebend ist. Bei vielen Synthesen auch bei Gesteinen ist dies z. T. nicht oder weniger der Fall, da beim Zumenschmelzen von zwei Silikaten nicht unbedingt dieselben Mineralien in selben Quantitätsverhältnis entstehen (vergl. die Reaktionen p. 121).

Ich halte dafür, daß zwar die Vogtschen Regeln über das Auftreten immter Mineralarten, namentlich in Schlacken, im allgemeinen richtig sein en, daß aber doch andere Einflüsse, wie z. B. der der Temperatur, vorden sind, wodurch jene Regeln eine Einschränkung erleiden. Auch beziehen jene Gesetzmäßigkeiten auf wenige Schlackenmineralien, bei welchen auch K.-G. nicht sehr verschieden ist.

Zwischen den Schlacken und den Gesteinen herrscht bezüglich der Abungsverhältnisse ein großer Unterschied und dieser verhindert die Überung der bei Schlacken gefundenen Gesetzmäßigkeiten auf die Gesteine. ch bei den Synthesen* nähern sich die Abkühlungsverhältnisse mehr denen Gesteine als denen der Schlacken, in welchen sich nur sehr wenige eralien bilden.

Viele hundert Synthesen oder Umschmelzungsversuche, die ich im Laufe zwanzig Jahren ausführte, zeigten mir, daß bei Zusammenschmelzen von eralien oder durch Umschmelzen von Gesteinen oder von entsprechenden mischen Mischungen nicht immer dieselben Reaktionen vor sich gehen, oft gar unter anscheinend gleichen Abkühlungsbedingungen. Ähnliches eint in dem natürlichen Gesteinsmagma vor sich zu gehen.

Bei dem Zusammenschmelzen von Augit und Leucit und sehr langsamer kühlung erhielt J. Lenarčič[1] andere Resultate als ich, nämlich gar keinen zit; ich kenne viele derartige Beispiele, von denen ich nur jenes hervorhebe: e Ursache liegt in der Dissoziation der Silikatschmelze und in den Abkühlungshältnissen. Bei rascher Abkühlung erhält man eher immer dasselbe Produkt e bei Schlacken, der viskose Zustand befördert Verschiedenheit der Reaktion, bei die Reaktionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen ist.

Wichtig ist auch die Verteilung der Kieselsäure zwischen zwei Basen, B. von SiO_2 zwischen MgO (FeO) und CaO; diese komplizierten Vorgänge dürfen noch eingehenderen Studiums.

Eine Säure verteilt sich nicht gleichmäßig auf mehrere Basen, sondern er spielt die Avidität und die Massenwirkung eine Rolle. Über die Avidität nnen wir aber nur Hypothesen machen.[2] F. Loewinson-Lessing ordnet sie gendermaßen: Kali, Magnesia, Natron, Kalk und stützt sich auf die Arbeiten Lembergs und A. Lagorios. Es ist jedoch die Stabilität bei verschiedenen emperaturen zu berücksichtigen.

Man muß ferner zwischen aluminiumfreien und aluminiumhaltigen Verindungen unterscheiden. Die aluminiumhaltigen Silikate sind jedenfalls weniger abil, wie wir ja aus den Versuchen sehen, dann müßten die Al-haltigen Komexe auch eine geringere Affinität haben; die Tendenz zur Komplexbildung eigt nach G. Bodländer und R. Abegg[3] mit abnehmender Elektroaffinität. Die

---

[1] Lenarčič l. c., p. 25 (vergl. K. Bauer, N. J. f. Min. Beil. XII, ebenso die Versuche n K. Schmutz). — [2] N. M. von Wittorf (Z. f. anorg. Chemie 39, 187, 1904) kommt zu m Resultate, daß die Avidität von CO_2, SiO_2, TiO_2 zu den verschiedenen Alkalioxyden verhieden ist und sich regelmäßig von Oxyd zu Oxyd mit steigendem Atomgewicht des Metalls dert. Es ist nun wahrscheinlicher, daß das bei unseren Silikatschmelzen ebenfalls zutrifft und ß daher die F. Loewinson-Lessingsche Reihenfolge nicht ganz entspricht. (Vergleiche G. Gerasimoff, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42, 328, 1904.) — [3] Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 53 (1899).

Reihenfolge K, Mg, Na, Ca würde sich also nur auf die aluminiumfreien Si beziehen, falls sie überhaupt richtig ist.

J. L. Vogt[1] hat die Theorie der Verzögerung der Silikatbil durch Tonerdeüberschuß aufgestellt. Wenn nämlich eine Schmelz der Zusammensetzung eines Silikats, insbesondere von Olivin, Augit, Melilith, Tonerde enthält als zur Bildung des betreffenden Silikats nötig ist, so v sie nach J. L. Vogt die Kristallisationsfähigkeit und hat Tendenz zur gl Erstarrung.

Es dürfte aber dies meiner Ansicht nach kein allgemeines Gesetz sondern mit der chemischen Zusammensetzung und der Kristallisationsfäh der betreffenden Mineralien zusammenhängen. Die verschiedenen Augite Olivine haben verschiedenes Kristallisationsvermögen und verschiedene Kri sationsgeschwindigkeit. Bei ganz tonerdefreien Augiten, den Diopsiden, b sehr wenig Kristallisationsvermögen, ebenso wie bei sehr tonerdereichen, wä die einen mittleren Tonerdegehalt aufweisenden Augite sehr großes Kristallisa vermögen nachweisen. Olivin kann nur wenig Tonerde aufnehmen, größeren Tonerdegehalt wird die Schmelze viskoser und verliert an Kristallisa vermögen. Daß aber der Tonerdegehalt allein nicht maßgebend ist, zeige sehr tonerdereichen Silikate Anorthit und Nephelin, welche ganz glasfrei erl werden können, im Gegensatz zu Albit und Orthoklas, welche weniger To enthalten.

Ein allgemeines Gesetz, daß Tonerdeüberschuß die Kristallisation h scheint also nicht zu existieren, es hängt das mit dem kleinen Kristallisa vermögen vieler alkalischer Alumosilikate (Albit, Orthoklas) zusammen.

J. Morozewicz[2] ist ebenfalls der Ansicht, daß hier nicht eine beso Eigenschaft der Tonerde vorliegt; er erklärt die bezüglichen Erscheinungen die allgemeinen Eigenschaften der Lösungen, da stark übersättigte Lös große Kristalle, schwach übersättigte kleine geben können und Tonerde starke Affinität zu den Alkalien und Erdalkalien hat. Kleine Tonerdem sollen eine kleine Alumosilikatmenge im Magma ergeben, welches daher i nicht völliger Sättigung keine Fähigkeit zur Kristallisation besitzt; mit Al silikat übersättigte Schmelzen kristallisieren gut. Demnach liegt die Ur der genannten Erscheinung nach diesem Autor in der starken Affinität der erde zu den Basen, mit denen sie Tonerdesilikate bildet, welche im allgem schwer das Magma übersättigen und welche in Form einer festen Lösung, in Glasform erstarren. Meiner Ansicht nach spielt aber hier das Kristallisa vermögen die Hauptrolle.

Kapitel XIII.

Die Differentiation vom physikalisch-chemischen Standpu

Die chemischen Beziehungen der Eruptivgesteine führen zu dem Sch daß zwischen den in chemischer Hinsicht so verschiedenen Gesteinen gewisse Verwandtschaft existieren muß und daß zwischen den Endgliedern, basischsten und sauersten und den intermediären eine Relation existiert; es sich nur, ob dieselbe so lautet, daß jedes intermediäre Glied aus den extr herstellbar ist, oder ob man aus jedem intermedären Glied als ursprüngl Magma die extremen herstellen kann. Die erste Annahme rührt von R. Bu her, welcher die Hypothese von dem normaltrachytischen (sauren) und normalpyroxenitischen (basischen) Herde aufstellte, welche alle intermed Magmen bilden.

[1] Zur Kenntnis der Kristallbildung in Schmelzmassen. Kristiania 1892. — [2] l. c.

Die entgegengesetzte Ansicht vertrat J. Durocher, welcher annimmt, daß das Magma sich in saures und in basisches trennen kann. Wir haben also zwei Ansichten zur Erklärung der chemischen Beziehungen, entweder Mischung oder Differentiation.

H. Rosenbusch[1] hat die Lehre von J. Durocher wieder aufgenommen und mit Anlehnung an die organische Chemie in den Magmen eine Anzahl Kerne vermutet, welche er aus einer großen Anzahl von Analysen berechnet; seine Anschauung beruht auf der Annahme, daß es gewisse unmischbare Magmen gibt, daß also Silikate in schmelzflüssigem Zustande sich nicht unbedingt mischen lassen.

H. Rosenbusch denkt sich in denjenigen Schichten des Erdinnern, welche die Eruptivgesteine liefern, ein einheitliches Magma, dessen Differentiation die verschiedenen Gesteine liefert.

Mischbarkeit von Silikatschmelzen. — Schmilzt man zwei oder mehrere Silikate zusammen, so löst das zuerst schmelzende das zweite resp. die übrigen, und in flüssigem Zustande scheinen die Silikate sich in allen Verhältnissen mischen zu können wie Alkohol und Wasser. Rührt man die Schmelze, so wird sie zumeist in allen Teilen gleich sein, was man beobachten kann, wenn man von verschiedenen Teilen etwas Flüssigkeit herausnimmt und untersucht; nur dem spezifischen Gewichte nach könnten in einigen Fällen Unterschiede eintreten, resp. eine Trennung zu beobachten sein, wo aber genügend gerührt wurde, trat eine solche Trennung nicht ein; es ist daher im allgemeinen unbeschränkte Mischbarkeit der Silikatflüsse sehr wahrscheinlich, eine Trennungstendenz tritt erst bei der Festwerdung ein. Auch die Beobachtungen und Versuche von F. Fouqué und A. Michel-Lévy und anderer stimmen hierin überein.

Bei Mischungen unter Beimengung von Mineralisatoren tritt allerdings, wenigstens in den festgewordenen Schmelzen, Trennung und zwar nicht nur dem spezifischen Gewicht nach, eher ein, vielleicht ist diese aber auch erst beim Festwerden erfolgt.

Die kritische Lösungstemperatur, d. h. die Temperatur, bei welcher die Silikatschmelzen in allen Verhältnissen ineinander löslich sind, liegt 200—300° über dem Schmelzpunkte.

Bei genügender Temperatursteigerung dürfte man diese kritische Temperatur erreichen. Wenn eine Trennung stattfindet, kann eine zweifache Ursache vorliegen. Wie bei Flüssigkeiten könnte eine Trennung nach dem spezifischen Gewichte eintreten, so daß das basischste Magma als das schwerste sinkt; das wäre die sogenannte magmatische Differentiation, wie sie F. Loewinson-Lessing genannt hat. Die zweite Art der Differentiation ist diejenige, welche sich uns an den erstarrten Gesteinsstöcken, den Lakkolithen offenbart, die Kristallisations- oder Abkühlungs-Differentiation. Diese tritt erst bei Abkühlung ein. Die erste entzieht sich der Beobachtung, während letztere sich im Detail verfolgen läßt. Festzuhalten ist aber, daß es keine absolut unmischbaren Silikatmagmen gibt.

F. Loewinson-Lessing verdanken wir eine gute kritische Zusammenstellung der Literatur und ein Eingehen auf die bei der Differentiation etwa denkbaren physikalischen Gesetze.

Um die Differentiation zu erklären, wurden viele Hypothesen herangezogen; man hat alle möglichen physikalisch-chemischen Gesetze heranziehen wollen, insbesondere das M. Berthelotsche Gesetz der maximalen Arbeit,[2] das Gesetz mit dem richtigen Namen und dem unrichtigen Inhalt, das stets von allen möglichen Vorgängen derjenige mit der größten Wärmeentwickelung eintrete. Nun wissen wir aber, daß dieses überhaupt kein allgemeines Naturgesetz ist,[3]

---

[1] Min.-petr. Mitt. 9, 1888. — [2] A. Harker, Geol. Mag. 10, 1893 (M. Berthelots principle applied to magmatic concentrations). — [3] Vergl. W. Nernst, Theoret. Chem. (4. Aufl.), 666.

vielmehr wird bei der Ausscheidung der Mineralien jene Verbindung sich ausscheiden können, deren Löslichkeit oder deren Dampfspannung den gering Wert besitzt. Dies käme also doch auf die Tatsache hinaus, daß die sch löslichen Verbindungen sich zuerst ausscheiden, wie wir es früher sahen. Diffe tiation und Ausscheidungsfolge haben eine gemeinsame Ursache; da nun in dissoziierten Lösung auch Reaktionen eintreten, so werden diese nach der Affi vor sich gehen; als Maß der Affinität kann die maximale äußere Arbeit ei chemischen Prozesses (Änderung der freien Energie) bei konstanter Tempera gelten. Da aber allerdings sehr häufig, wenn auch nicht notwendig immer, Wä entwickelung und maximale äußere Arbeitsfähigkeit bei konstanter Tempera (freie Energie) eines Vorganges in der Regel nicht sehr verschieden voneinan zu sein pflegen, so könnte man sich also bei der Differentiation einen gewis Zusammenhang mit dem M. BERTHELOTschen Gesetze, das man lieber als ei angenäherte Regel bezeichnen sollte, denken; eine Heranziehung dürfte al bei dem Umstande, daß, wie erwähnt, dasselbe überhaupt keine allgemei Geltung hat, überflüssig sein.

G. F. BECKER[1] nimmt eine Art fraktionierter Destillation des Magmas a

J. L. VOGT[2] weist ebenfalls darauf hin, daß die Silikatschmelzflüsse Elektroly sind, und daß für sie VAN'T HOFFS Gesetz und die von M. GOUY und CHAPERO sowie von M. BERTHELOT gelten. »Die Differentiation ist eine Funktion de Gesamtzusammensetzung des Teilmagmas, was sich am besten durch das Gese der Massenwirkung erklären läßt.«

J. P. IDDINGS deutet an, daß die Differentiation sich durch Anziehung nach dem Mittelpunkt der Erde, vielleicht auch durch Zerfall der gelösten Stoffe in Ionen vollzieht. Er erklärt die Differentiation durch Diffusion. Die Hauptroll fällt nach ihm den Temperaturveränderungen zu. Vielfach ist die CH. SORETsch Regel zur Erklärung herbeigezogen worden.

Gegen den Einfluß der LUDWIG-SORETschen Regel[3] bei der Differentiation, d. h. durch Verschiebung der Konzentration der Lösung längs eines Temperatur-gefälles unter Anhäufung des gelösten Salzes hat F. LOEWINSON-LESSING Ein-wände vorgebracht, ebenso hat sie H. BÄCKSTRÖM bekämpft; CH. SORETS Regel nimmt Bezug auf die Verteilung des gelösten Stoffes in dem Lösungsmittel, und sie verlangt verschiedene Konzentration verschiedener Partien einer Lösung mit verschiedener Temperatur. Das LUDWIG-SORETsche Gesetz könnte eher eine Sonderung der einschlägigen Verbindungen erklären, passt aber nicht immer auf die Verhältnisse in der Natur.

Von größtem Einflusse für die Möglichkeit der Differentiation ist aber die Viskosität. Bei Versuchen unter Zusatz von Schmelzmitteln, Chloriden und Fluoriden erhielt ich in kleinen Tiegeln Trennung von eisenreichen und eisenarmen Partien.

In der Natur findet daher Differentiation in großem Maßstabe nur dort statt, wo die Gesteine unter Druck erstarren; man braucht aber diesem Faktor keinen wesentlichen Einfluß zuzuschreiben, und ein sehr hoher Druck würde sogar hinderlich sein, da dann das Magma eine zu große Festigkeit haben würde. Unter Druck wirken aber das Wasser und die Mineralisatoren, welche eine große Fluidität des Magma erzeugen, die innere Reibung wird eine geringe.

Was die Elektrolyse als Ursache der Differentiation anbelangt, so haben einige Versuche, die ich ausführte, wohl ergeben, daß eine solche möglich ist, es trat an den Elektroden eine Trennung von eisenreichen und eisenarmen Magmen ein; und dies deutet darauf hin, daß die Ursache in der elektrolytischen Dissoziation zu suchen sei. Wir kommen aber erst zu einer Vorstellung der

1 American Journal 1897, 257. — 2 Zeitschrift f. prakt. Geologie 1900, 1901. — 3 Über das Prinzip von C. LUDWIG und CH. SORET vergl. W. NERNST, Theoret. Chem. IV. Aufl., S. 719 J. H. VAN'T HOFF, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 487, 1887; R. ABEGG, ebenda 26, 161, 1898 SV. ARRHENIUS, ebenda 26, 187. —

fferention, wenn wir uns von der H. ROSENBUSCHschen Annahme, daß bemmte hypothetische Kerne in dem Stammmagma vorhanden, frei machen und e sehr plausible Hypothese W. C. BRÖGGERS adoptieren, daß jene Kerne nicht ra, wie H. ROSENBUSCH glaubt, unbekannte Atomgruppierungen darstellen, ndern daß sie einfach mit den Hauptbestandteilen der Gesteine übereinstimmen, mlich den Feldspaten, Augit, Olivin, Quarz. Die Beweise für die Richtigkeit tzterer Annahme gehören nicht hierher. (W. C. BRÖGGER[1] sagt ganz richtig: Die n schwersten löslichen Verbindungen diffundieren nach der Abkühlungsfläche.)

Die Differentiation verliert dann allerdings an Bedeutung, denn e ist nichts anderes als der vollständig durchgeführte chemischhysikalische Prozeß der Mineralausscheidung, das heißt der gegeneitigen Sonderung der Mineralien.[2] Im differenzierten Gesteine ist dieser rozeß bis zu einer Gleichgewichtslage durchgeführt, im undifferenzierten jedoch rst im Anfangsstadium. Dem Trennungsprozesse tritt hindernd entgegen die atur des Mediums, nämlich die Viskosität, welche, wie wir sahen, auch den ristallisationsprozeß, also die Mineralausscheidung zu verhindern vermag. Abngig ist die Viskosität von Temperatur und Druck, von der chemischen Zummensetzung der Schmelze. Bei Ergußgesteinen, mit Ausnahme der basischen, ird vollständige Differentiation daher wegen der großen Viskosität nicht oder ur ausnahmsweise stattfinden können, ebenso bei künstlichen Schmelzen. Die endenz ist jedoch vorhanden, wenn auch bei Versuchen selten beobachtet, immerin erwähnte J. MOROZEWICZ[3] einige Fälle, bei denen allerdings mehr Trennung ach dem spezifischen Gewichte eintrat, und beobachtete Schlierenbildung in chmelzen, ich habe in gewissen Mischungen Tendenz zur Sonderung öfters eobachtet.

Wie sich mir jedoch bei einer Reihe von Mischungen von Silikaten ergab, cheint die Tendenz zur Trennung noch von etwas anderem abhängig zu sein, mlich von der chemischen Zusammensetzung der Schmelze, also von dem erhältnis der Mineralkomponenten, ich beobachtete nämlich, daß bei annähernd leichen Mengen von Labrador und Augit oder von Leucit und Augit eine Trennung eintrat, indem auf der einen Seite sich fast ausschließlich Labrador, auf der nderen vorwiegend Augit sich zeigte. Auch bei anderen Schmelzen zeigte sich ifferentiation nur bei gewissen Mischungen, sie tritt daher, wie wir es auch in er Natur beobachten, hauptsächlich bei neutralen Magmen, z. B. bei Monzonit, auf.

Wenn jedoch eine der Verbindungen stark vorwiegt, ist eine derartige rennung nicht zu beobachten. Hierbei ist auch zu beachten, daß die Flüssigkeiten einen merkbaren Unterschied in ihren verschiedenen Teilen zeigten, so daß man nbegrenzte Mischbarkeit der Flüssigkeiten annehmen muß und die Trennung rst bei der Mineralausscheidung anzunehmen hat, in manchen Fällen tritt diese ber nach der Dichte der Verbindungen ein.

Im großen, also in der Natur dürften solche Verhältnisse bei Strömen nicht intreten, da durch die Bewegungen in der Schmelze die Trennung wieder aufehoben wird, sie können nur bei Gängen vorkommen, wo ähnliche Verhältisse wie bei der Abkühlung in einem Tiegel herrschen.

Aber auch hier dürfte, wie bei den früher angeführten Experimenten, das lengenverhältnis der Komponenten, also die chemische Zusammensetzung der chmelze von Wichtigkeit sein. Bei starkem Vorwiegen eines der Bestandteile ird daher keine Differenzierung eintreten.

Vielleicht spielt der eutektische Punkt eine Rolle, obgleich bei den abrador-Augitgemengen eher solche, welche nicht den eutektischen Mischungen ntsprechen, Neigung zur Trennung haben. Bei der eutektischen Mischung dürfte eringere Tendenz zur Kristallisationsdifferentiation vorherrschen.

---

1 Eruptivgest. d. Kristianiabeckens 1898, III. — 2 C. DOELTER, Centralblatt f. Mineral. 902, 550. — 3 G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. 1899, Bd. 18, p. 232.

Die Differentiation ist ein reversibler Prozeß, durch Temperaturveränder erfolgt wieder Mischung der Gemengteile, ebenso wenn durch Druckveränder die innere Reibung erhöht wird.

M. SCHWEIG[1] denkt sich die Differentiation als Kristallisation hervorger durch Temperaturerniedrigung oder Druckvermehrung. Es ist ersteres schließ dieselbe Idee, welche zuerst W. C. BRÖGGER[2] und dann ich[3] ausgesproch haben. Ob die weitere Idee M. SCHWEIGS, daß die entstandenen Mineral durch Druckentlastung flüssig werden und chemisch differente Magmen liefe allgemein richtig ist, läßt sich nicht sagen, die Möglichkeit in vielen Fäl ist vorhanden.

Am Monzoni, wo jüngere basische Gesteine im Zentrum der Eruptivmas auftauchen, dürfte diese Erklärung nicht ausgeschlossen sein.

Bei der magmatischen Differentiation spielt jedenfalls das spezifisch Gewicht eine Rolle, welches wieder mit der Basizität zusammenhängt, eine Sonderung nach dem spezifischen Gewicht dürfte im Erdinnern, nämlich als die Viskosität noch eine geringe war, stattgefunden haben.

Bei Vergleich der böhmischen Eruptivgesteine mit denen der Ande kommt F. BECKE[4] zu dem Resultat, daß zu einer Zeit, als die Elemente noch im Gaszustand den Erdball zusammensetzten, eine Differenzierung nach dem spezifischen Gewichte der Gase, d. i. also nach dem Molekulargewichte, eintrat; die oberen Schichten sind reicher an leichteren Elementen, die tieferen an den schweren Elementen. Diese Vorstellung entspricht der in anderer weniger exakter Form ausgesprochenen älteren von der Anordnung nach dem spezifischen Gewichte der Substanzen, die immer in der Geologie eine große Rolle spielte, und dürfte sich dagegen schwer etwas einwenden lassen, fraglich ist nur, ob hier der Einfluß der Gravitation ein großer sein kann, da er nach A. GOUY und G. CHAPERON[5] in Salzlösungen sehr klein ist. G. BREDIG[6] macht auf den allerdings meist auch nur geringen Einfluß der Zentrifugalkraft auf chemische Systeme aufmerksam.

Bei der Differentiation im Magmareservoir fallen die zuerst gebildeten schweren Kristalle zu Boden, was auch experimentell bestätigt ist, die Sonderung erfolgt erst bei Festwerdung jener Mineralien. Der magmatischen Differentiation entgegengesetzt ist die chemische Wirkung des Nebengesteines; eine solche findet sicher statt und führt oft zur Bildung der Kontaktmineralien, wie A. LACROIX an den eingeschmolzenen Kalken in der Vesuvlava nachwies, bei denen Magnesia aus der Lava ausgezogen wird, während letztere aus den Kalksteinen Kalk aufnimmt. Wichtiger sind die chemische Veränderungen das Magmas durch Einschmelzen, wie sie in manchen Fällen A. LACROIX und A. MICHEL-LÉVY bewiesen.

F. LOEWINSON-LESSING meint auch, daß durch Einschmelzen kleinerer Mengen eines fremden Stoffes, der im Magma wenig löslich ist, der Anstoß zur Spaltung gegeben werden könnte; nach ihm macht das Einschmelzen fremder Massen das Magma leichtflüssiger, was aber doch nicht immer der Fall sein dürfte; nach seiner Ansicht wäre eine Versöhnung der reinen Diffusionstheorie mit der »osmotischen« möglich. Wichtig ist, daß auch er die Differentiation nur bei Temperaturerniedrigung für möglich hält, da die Affinität der verschiedenen Basen untereinander in den Vordergrund tritt.

Die Einschmelzung des Nebengesteins als Ursache der verschiedenen Zusammensetzung der Gesteine wird namentlich von A. MICHEL-LÉVY in Betracht gezogen. Die korrosive Wirkung eines Magmas hängt ab 1. von Druck und Temperatur, das heißt von der Tiefe, 2. von der chemischen Zusammensetzung

[1] N. J. f. Min. Beil.-Bd. XVII, 1903. — [2] Eruptivgesteine des Kristianiabeckens III, 1898. [3] Centralblatt 1902, 550. — [4] G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. 1903, Bd. 22. — [5] Ann. chimie et phys. (6) 12, 1887, p. 387. — [6] Z. f. phys. Chem. XVII, 461, 1895.

s Magmas und des korrodierten Gesteins, 3. von dem Gehalte des Magmas an ısser und anderen Gasen, also von Mineralisatoren. In beträchtlicher Tiefe wirkt e höhere Temperatur dahin, daß die Korrosionswirkung verstärkt wird, bezüglich des Druckes jedoch sind die Ansichten nicht geklärt, hier wären Versuche it dem C. OETLINGschen Apparate notwendig; auf alle Fälle können wir behaupten, daß die Temperatur noch viel stärker wirkt, als Druck. Andererseits kommt aber die Schmelzpunktserhöhung des Magmas unter Druck in Frage und enn außerdem Druck der Temperatur entgegengesetzt wirkte, so könnte in nicht großen Tiefen, welche keine hohe Temperatur haben, die Korrosionswirkung kleiner sein. An der Oberfläche würde aber die Korrosionswirkung infolge der ringen Temperatur gering sein, was die geologischen Beobachtungen bestätigen, d hier kommt auch das Fehlen des Wassers und der Mineralisatoren in Betracht.

Kapitel XIV.

Das vulkanische Magma.

Für die Frage, ob das Erdinnere fest oder flüssig ist, wird es von Wichtigsein, wie sich ein Weltkörper bei der Abkühlung verhält. Mit dieser Frage chäftigt sich G. TAMMANN,[1] wobei er von der Annahme ausgeht, daß der rper chemisch homogen sei. Er unterscheidet hierbei zweierlei Fälle; erstens die, denen bei der Abkühlung Konvektionsströme sich ausbilden können, zweitens , in denen die konzentrischen Schichten der Kugel in Ruhe bleiben, weil : Temperatur- und Druckzunahme zum Mittelpunkt der Kugel eine solche ist, ß die Dichte zum Mittelpunkt zunimmt. Im zweiten Falle wird bei der Abhlung die Kristallisation zumeist an der Oberfläche beginnen, oder sie kann ıch im Innern zuerst beginnen und das Kristallisierte wird etwas unter die iefe, in welcher der dem maximalen Schmelzpunkte korrespondierende Druck errscht, sinken; es bildet sich im Innern der Kugel eine kristallisierte Kugelchale, von der aus die Kristallisation nach der Oberfläche hin schneller unter Kontraktion und nach der Tiefe hin langsamer unter Dilatation vor sich geht; lurch die Kristallisation unter Dilatation wird die kristallisierte Kugelschale in gewissen Perioden gesprengt und ein Teil der Flüssigkeit in ihr emporgepreßt rerden. Im ersten Falle wird, wenn die Unterkühlung, bei der in nicht zu angen Zeiträumen Kristallisationszentren auftreten, unabhängig vom Druck ist, die Kristallisation in einer Tiefe beginnen, die dem Druck des maximalen Schmelzunktes entspricht und zwar ohne Volumänderung; es bildet sich im Innern ine kristallisierte Kugelschale, durch Kristallisation unter Dilatation wird diese ı gewissen Perioden gesprengt und ein Teil der Flüssigkeit emporgepreßt erden. Durch Emporpressen der Schmelze auf die Oberfläche könnten ähnliche ebilde entstehen, wie sie H. EBERT[2] künstlich erhält. Die maximale Tiefe, is zu der die Kristallisation in die Kugel vordringt, wird durch den Druck, ei dem $\frac{dT}{dp} = \infty$ wird, bestimmt (vergl. p. 150). Ist die Kristallisation bis zu eser Tiefe vorgeschritten, so wird bei weiterer Abkühlung das Innere zu einem norphen Stoffe erstarren.

Es ist auch noch ein anderer Fall möglich, daß an der Oberfläche die ristallisation beginnt, dann sinken infolge Kontraktion bei der Kristallisation die sten Schollen unter und schmelzen in tieferen Schichten; zuerst wird durch

---

[1] Petersburger Akad., April 1903. G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, 181. — Wied.-Ann. 1890, 41, p. 351.

dieses Untersinken die oberste Schicht umgerührt und ihre Temperatur b konstant, bis die konvektive Bewegung aufhört, wodurch die Menge der gestrahlten Wärme stark fallen würde. Zuerst werden sich periodische Sch an der Oberfläche bilden.[1]

Da wir es jedoch an der Erde nicht mit einer chemisch homogenen K zu tun haben, so ist es fraglich, ob die von G. TAMMANN behandelten Fälle wendung finden, jedenfalls würde der Verlauf noch ein weit komplizierterer können.

In keinem Falle könnte der Vulkanismus durch Dilatation beim Kris sieren eines in der Nähe der Oberfläche eingedrungenen Magmas erklärt wer denn wie G. TAMMANN richtig folgert, würde eine solche Dilatation nur in tief Schichten jenseits des Druckes, der dem maximalen Schmelzpunkt entspr stattfinden, also in großen Tiefen von 200—300 km etwa; die A. STÜBEL Theorie findet daher in den chemisch-physikalischen Betrachtungen keine St Einer der wesentlichsten Fehler aller Vulkantheorien ist die Unsicherheit bet der Wärme im Innern der Erde, aus dem geringen Beobachtungsmaterial, wel aus den äußersten Erdschichten stammt, läßt sich kein Schluß ziehen, eine E polation ist hier unzulässig.

G. TAMMANN meint, daß bei der Abkühlung eines Weltkörpers nach Ü gang vom flüssigen Zustand in den festen noch weitere Umwandlungen in p morphe Kristallarten eintreten; ist die Zahl der Kristallisationszentren der ne Kristallart in der alten bei Überschreiten der Umwandlungskurve groß, so die Umwandlung langsam, entsprechend dem Wärmeabfluß, vor sich gehen; d die Volumänderung bei der Umwandlung werden säkulare Änderungen des niveaus bedingt; lösen sich die hierbei entstehenden Spannungen aus, so wer Erdbebenstöße auftreten. Dasselbe träte ein, wenn keine Kristallisationszen auftreten, bevor ein größerer Grad der Unterkühlung erreicht ist, dann voll sich jedoch die Umwandlung und der durch die erzeugte Druckänderung erhal Erdbebenstoß schnell. G. TAMMANN meint, daß, wenn die Zustandsdiagra hochschmelzender Stoffe bekannt wären, so könnte man auf die Art des Sto dessen Umwandlung das Erdbeben verursacht, Schlüsse ziehen.

Der Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt.

Die Einwirkung des Druckes auf den Schmelzpunkt ist von R. BUN J. THOMSON, A. BATELLI, J. FERCHE, L. E. VISSER, E. H. AMAGAT, B. DA C. BARUS und G. TAMMANN studiert worden; letzterer hat die einschläg Methoden besonders ausgebildet.[2] Für Silikate existieren nur Untersuchu von C. BARUS.

Nach der Formel (p. 3)

$$\frac{dT}{dp} = (V - V_1)\frac{T}{q}$$

kann man auch die Schmelzpunkte tiefer liegender Schichten berechnen.

C. BARUS[3] hat den Wert $\frac{dT}{dp}$ bei Diabas experimentell bestimmt und 0.019 bis 0.027, im Mittel 0.025 gefunden. Es ist aber kaum anzunehmen, bei zunehmendem Druck der Schmelzpunkt so sehr stark steigt, während Formel mit dem C. BARUSschen Werte eine starke Zunahme ergeben wi jener Wert dürfte daher zu hoch sein.

1 Über die Änderungen des Aggregatzustandes bei der Abkühlung eines Weltkö Petersb. Akad., April 1903, p. 7. — 2 Siehe die neuere Literatur bei G. TAMMANN, Kristalli und Schmelzen, p. 185. — 3 Phil. Mag. 35, 1893.

...ge der Schmelzpunkte bei hohem Druck bei verschiedenen Silikaten.

Einschlägige direkte Versuche liegen nicht vor. Aus der Analogie mit ...deren Substanzen[1] wird man aber zu schließen haben, daß die Schmelzpunkte ...war nicht gleichmäßig bei allen Mineralien steigen — denn Unterschiede zwischen ...ivin, Quarz, Albit würden sich bezüglich des Wertes $\frac{dT}{dp}$ ergeben —, daß ...ber doch keine sehr großen Unterschiede sich ergeben werden, was auch mit ...er Erstarrungsfolge stimmt, die ja, den Gesteinen nach zu urteilen, sich bei ...hem Drucke wenig ändert (Quarz vielleicht ausgenommen). (Vergl. Nachtrag.)

R. Bunsen glaubte, daß die Verrückung des Schmelzpunktes der Silikate ...it dem Druck auch bei verschiedenen Substanzen quantitativ sehr verschieden ...i, und daß daher auch die Ausscheidungsfolge der Mineralien unter Druck, ...so in den sogen. Tiefengesteinen, durch die verschiedene Verrückung der Schmelz...nkte beeinflußt werden kann; wir wissen aber jetzt durch die Arbeiten ...E. H. Amagats, G. Tammanns u. a., daß diese Unterschiede bei vielen anderen Körpern sehr gering sind. Allerdings liegen Versuche bei Silikaten nicht vor ...nd könnten dieselben immerhin etwas größer sein als bei anderen Körpern.

Es ist aber nicht sehr wahrscheinlich, daß bei den Silikaten der Wert von $\frac{dT}{dp}$ viel schwankt, vor allem ist in der Formel der Wert für T nicht sehr ver...schieden, denn die Werte der Schmelzpunkte liegen meist zwischen 1150—1300°; ...auch die Schmelzwärme q ist, soweit sich dies aus der geringen Zahl von Messungen behaupten läßt, nicht sehr verschieden, sie schwankt zwischen 90—130 g cal., am meisten dürfte noch $V - V_1$ differieren.

Da also $V - V_1$ bei verschiedenen Magmen etwas verschieden ist, so werden sich auch kleine Verschiedenheiten für $\frac{dT}{dp}$ ergeben. Würde der für $\frac{dT}{dp}$ erhaltene Wert auch für tiefere Schichten maßgebend sein, so müßte bei einer Tiefe von 150 km der Schmelzpunkt des Diabases von 1100° auf ca. 2000° anwachsen, aber es ist wahrscheinlich, daß der Schmelzpunkt nicht in jenem Verhältnisse steigt und demnach bei 150 km wohl der Schmelzpunkt ein viel niedrigerer ist, vielleicht nur 1400°; nach der uns allerdings unbekannten Wärmeprogression im Erdinnern ist es immerhin wahrscheinlich, daß weit über 150 km festes Magma nicht mehr existieren kann, eine bestimmte Grenze ist aber nicht fixierbar.

Ob für alle Silikatmagmen der Wert derselbe ist, ist also ungewiß, kleinere Schwankungen dürften vorkommen. Genaue Bestimmungen von $V - V_1$ sind schwer durchführbar. Ich[2] habe die Dichte verschiedener geschmolzener Silikate im flüssigen Zustand durch die Schwimmmethode zu bestimmen versucht, um den Nachweis zu führen, daß nicht, wie F. Nies und andere behaupteten, die Dichte im flüssigen Zustand größer sei als im festen, was übrigens C. Barus durch genaue Bestimmung bei einem Diabas nachgewiesen hatte; trotzdem dieser Forscher[3] nachgewiesen hatte, daß Diabas mit einer Volumenausdehnung von 3,5 % schmilzt, fahren viele Geologen fort, die Kontraktion des Volumens der Silikate[4] beim Schmelzen als erwiesen anzunehmen; die Theorie des Vulkanismus von A. Stübel beruht auf dieser Annahme, deshalb stellte ich jene Versuche an,[5] welche zwar mit Fehlern behaftet sind, denn da das spezifische Gewicht der Schwimmkörper nicht bei 1100°, sondern bei 20° bestimmt ist, ergeben sich Unterschiede von 0—2 %, diesen stehen aber die im entgegengesetzten Sinne laufenden Fehler

[1] G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, p. 170. — [2] N. J. f. Miner. 1901, I. — [3] Phil. Mag. **35**, 1893, p. 173. — [4] Vergl. G. Tammann, Kristallisieren u. Schmelzen p. 48. — [5] Der Einwand mancher Geologen, daß sich die Verhältnisse bei höheren Drucken ändern, ist hinfällig, da diese Änderung nur jenseits des zum maximalen Schmelzpunkt gehörigen Druckes möglich wäre, also in sehr bedeutenden Tiefen.

gegenüber, welche daraus resultieren, daß die Gase die Schwimmkörper in Höhe treiben und daß infolge der vielleicht teilweise durch mangelnde netzung herbeigeführten Bildung einer hohlen Kugelschale sogar ein etw schwererer Körper in der Flüssigkeit schwimmt.

Aus den sich aufhebenden Fehlern resultieren daher Werte, die von de gefundenen nicht viel abweichen werden, daher sich ein merkbarer Unterschie zwischen dem Volumen des Kristalls und dem Volumen der dünnflüssige Schmelze ergibt.[1]

	Spezifisches Gewicht des festen Körpers	Spezifisches Gewicht des flüssigen Körpers	Differenz
Augit . . .	3,3	2,92	0,38
Limburgit . .	2,83	2,55—56	0,27
Ätnalava . .	2,83	2,58—2,74	0,17
Vesuvlava . .	2,84	2,68—2,74	0,13

Untersuchungen über die Änderungen des spezifischen Gewichtes von Gesteinen beim Schmelzen sind schon vor vielen Jahren ausgeführt worden, alle ergaben übereinstimmend eine Verminderung von 3—10 %. Eine Ausnahme existiert nur für Obsidian, welcher Gase enthält. Würde er solche nicht enthalten, so wäre sein spezifisches Gewicht vor und nach dem Schmelzen dasselbe, da er ja bezüglich seines amorphen Zustandes sich nicht verändert.

Der maximale Schmelzpunkt und der demselben entsprechende Druck.

Von größter Wichtigkeit für die vulkanischen Erscheinungen ist die Lage des maximalen Schmelzpunktes; bei dessen Temperatur und bei dem derselben entsprechenden Druck muß die (p, T)-Kurve ihre Richtung ändern und gegen die p-Achse einbiegen; $V—V_1$ wird negativ und der Schmelzpunkt nimmt ab. Es wäre von großem Interesse zu wissen, bei welchem Druck etwa der einem Druck von 1 Atm. entsprechende Schmelzpunkt wiederkehren würde. Wir haben aber kein Mittel, um diesen Punkt direkt zu bestimmen und könnten nur aus dem Verhalten anderer Körper Schlüsse ziehen.

G. Tammann hat bei Dimethyläthylkarbinol den Druck, der dem maximalen Schmelzpunkt entspricht, erreicht, er betrug 4750 Atm. Bei Kohlensäure würde der Punkt bei 13 000 kg, bei Chlorcalciumhydrat bei 10 000 kg pro qcm liegen. Bei der großen Kompressibilität des Magmas dürfte der Druck ein bedeutend höherer sein, er kann aber ebenso gut bei 40 000 als bei 100 000 Atm. liegen; der maximale Schmelzpunkt kann daher bei einem Silikat vom Schmelzpunkte 1100°, ebensobei 1300° als auch bei 2000° liegen und in einer Tiefe von 150—370 Kilometern.[2] Ich halte es aus geologischen Gründen für wahrscheinlicher, daß er eher in tieferen Schichten zu suchen ist.

Nach G. Tammann[3] kann die Abhängigkeit des Schmelzpunktes t vom Druck p durch die Formel

$$\Delta t = ap - bp^2$$

wiedergegeben werden, wobei a für verschiedene Stoffe um ungefähr 0,02 und b um ungefähr 0,000 001 schwankt; daraus würde sich der maximale Schmelzpunkt bei zirka 40 000 Atm. ergeben, was einer Gesteinsschicht von zirka 150 km entspricht.

Allgemeine Form der Schmelzkurve.

G. Tammann[4] hat bei vielen Körpern bis zu sehr hohem Drucke die Schmelzkurve und das Zustandsdiagramm bestimmt. Dasselbe gibt die Gleich-

[1] Vergl. A. Daly, Americ. Journal 1903. — [2] C. Doelter, Z. Physik des Vulkanismus. Wiener Akadem., Sitz.-Ber. CXII, 1903. — [3] Oder $t_p = t_{p=1} + a(p-1) \cdot - b(p-1)^2$. — [4] l. c., p. 36 u. Petersburger Akad. Ber. 1903.

ichtskurven, auf denen der Stoff in je zwei Aggregatzuständen existieren kann, n der Druck und die Gleichgewichtstemperatur geändert werden. In bei-ender Figur 49 bezeichnen nach G. Tammann:

1. die Dampfspannungskurve der Flüssigkeit *ab*;
2. „ „ „ Kristallart *I*, *bc*;
3. „ „ „ „ *II*, *cd*;
4. „ Schmelzkurve der Kristallart *I*, *bef*;
5. „ „ „ *II*, *fgp*;
6. „ Umwandlungskurve der Kristallarten *I* zu *II*, *cf*.

Die Punkte *b*, *c*, *f* sind Tripelpunkte. Bei dem Punkte *e* tritt bei der stallisation keine Volumänderung ein, in dem Punkte *g* ist die Schmelzwärme Stoffes Null.

G. Tammann hat auch die Lage der Dampfspannungskurven der isotropen difikation gegen die Schmelzkurve und die Tripelpunke *c*, *b* besprochen. In *b*

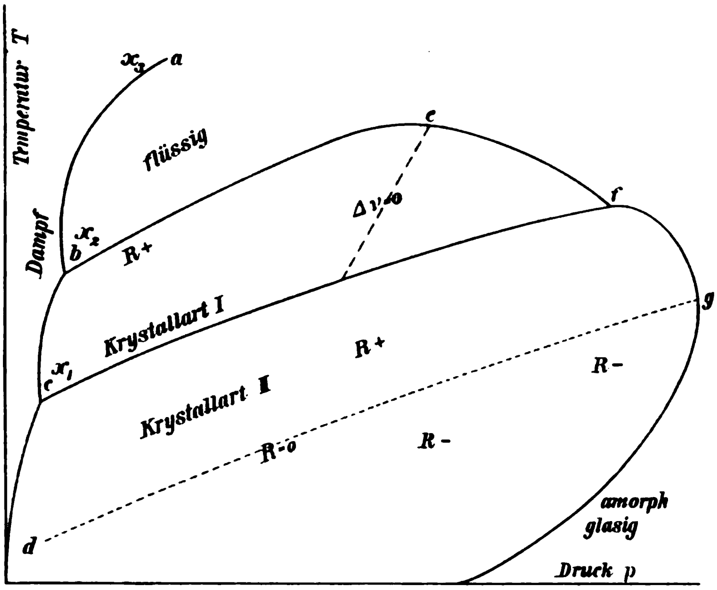


Fig. 49.

Dampf, Flüssigkeit, Kristallart miteinander im Gleichgewicht. Ich gebe hier Diagramm G. Tammanns und verweise auf dessen Abhandlung.

Dieses Diagramm hat besonderes Interesse unter der Voraussetzung, daß im Erdinnern polymorphe Umwandlungen vollziehen könnten. Wir haben aber ehen, daß diese Erscheinung nicht eine allgemeine ist, da nur wenige Silikate Polymorphie neigen (namentlich in der Pyroxen- und Amphibolgruppe treten romorphe Modifikationen auf).

G. Tammann geht von der Voraussetzung aus, daß ein kritischer Punkt bei isotropen Phasen möglich ist, wird die eine Phase anisotrop, so kann ein scher Punkt auf der Gleichgewichtskurve nicht auftreten, weil sonst ein konti-rlicher Übergang von dem isotropen Zustand in den Kristallzustand durch den schen Punkt realisierbar wäre. (Über die Frage, ob negative Schmelzwärmen lich sind und ob die Schmelzkurve eine in sich geschlossene Kurve ist, e G. Tammann.)[1]

[1] l. c., p. 30. Über die Möglichkeit eines zweiten Schmelzpunktes bei Silikaten siehe dort p. 34.

Wenn wir die Form der Schmelzkurve, soweit uns überhaupt möglicl verfolgen und vom Hypothetischen absehen, so werden wir, da wir nicht wi ob es negative Schmelzwärmen gibt, die Schmelzkurve nicht mit Bestimmthei eine geschlossene darstellen können und lieber die Form, welche H. W. BAKI ROOZEBOOM gibt, adoptieren. (Fig. 50.)

Form der Schmelzkurve des vulkanischen Magmas.

Da das Magma kein homogener Körper ist, so läßt sich eine ric Schmelzkurve nicht geben, aber es ist immerhin von Wichtigkeit, zu untersu wie dieselbe ungefähr ausfallen könnte. Dies hängt von der Lage des r malen Schmelzpunktes ab und habe ich, je nachdem man den korrespondiere Druck mit 50 000 oder mit 100 000 Atm. annimmt, zwei Varianten gezeic (Fig. 51.)

Temperatur der Vulkanherde.

Aus der Bildung großer Olivine oder Leucite in der Lava läßt sich Schluß ziehen auf die Maximaltemperatur eines Vulkanherdes.[1] Nehmen $\frac{dT}{dp} = 0.025$ an; für Leucit ist $T = 1320^0 + 273^0$, bei einem Druck von 7500 entsprechend einer Tiefe von 28000 m würde man den Schmelzpunkt des Le mit 1500^0 berechnen; die Temperatur muß also, da die Leucite nicht geschm sind, unter derselben gewesen sein. Da aber das M des Vesuvs, dessen Schmelzpunkt bei 1 Atm. höch 1100^0 ist und bei 7500 Atm. höchstens zirka 1300 trägt, korrodierend wirkt, wenn es etwa $100-200^0$ seinem Schmelzpunkt steht, so müßten die Leucit 1500^0 stark korrodiert sein, was nicht der Fal Man kann in Übereinstimmung mit Beobachtunge der Natur die Temperatur der Vulkanherde auf 140 1600^0 bestimmen, wahrscheinlich eher weniger; sie nicht sehr hoch ist, geht auch daraus hervor, sich unter den Vulkangasen während der Eruption CO_2, aber nicht CO findet; wäre die Temperatur sehr hohe, so müßte sich nach den Daten LE CHATELIER[2] durch Dissoziation von Kohlensäure doch etwas Kohlenoxyd bi

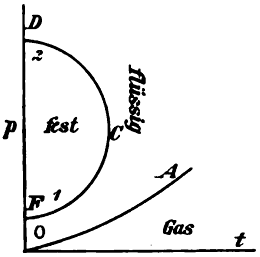


Fig. 50.

Bei obiger Berechnung ist aber wahrscheinlich der Wert von $\frac{dT}{dp}$ zu angenommen.

Einfluß der Gase.

Das Magma ist mit Gasen imprägniert, worauf namentlich G. TSCHEI E. REYER[3] und E. SUESS aufmerksam machten, nachdem schon E. Fou 1834 auf die Wichtigkeit des Freiwerdens von Gasen beim Erstarren der aufmerksam gemacht hatte. Diese Gase spielen bei Aufsteigen des Magmas wichtige Rolle, da sie die höheren Schichten durchschmelzen wie eine Löt flamme; aber auch beim Erkalten des Magmas unter Druck wirken die Gas sie frei werden.

Bei der Kristallisation eines Silikatmagmas wird viel Wärme entwickelt, kann den Gasdruck ändern, und dies kann bewirken, daß bei der Abkül eines Magmas im Moment des Festwerdens wieder eine kleine Eruption, na

[1] C. DOELTER, Sitz.-Ber. Wiener Akad. 1903, CXII. — [2] Z. f. phys. Chem. 2, 782, — [3] Physik der Eruptivgesteine. Wien, 1877, siehe dort die Literatur.

e Gaseruption, eintreten kann; auch die sogenannten Hornitos, sekundäre tc. entstehen auf diese Art. Es kann übrigens auch bei fallender Temperatur druck des im Magma eingeschlossenen Gases steigen,[1] da z. B. die Dampfgskurve von Silbernitrat und Wasser ein Maximum zeigt; bei hohen Kon›nen wird Salz bei fallender Temperatur auskristallisieren und der Dampfteigen. Bei Chlorcalcium $CaCl_2 + 6\ H_2O$ liegt das Maximum der Tension 5°; wenn dieses Salz sich oberhalb dieser Temperatur abkühlt, so steigt tension.[2] Das Magma, welches mit Gasen, insbesondere mit H_2O imprägniert t sich vielleicht damit vergleichen. Unrichtig wäre es aber, auf diesem cht sehr bedeutenden Druck, der vielleicht sekundäre Krater oder Explosionskrater, zu erzeugen vermag, eine Theorie der :n vulkanischen Erscheinungen aufzubauen rin den Grund für letztere zu suchen wie BAUR[3] tut.

'as die Beschaffenheit des Erdinnern an-, so dürfte in einer Tiefe, von 150 bis n (die richtige Zahl könnte nur bei is der Wärmeverhältnisse im Erdinnern :n werden) eine plastische, aber äußerst ige Masse anzunehmen sein. »Diese Masse etwa die Eigenschaft von Asphalt bei r Temperatur oder von Glas besitzen, Körper gegen plötzlich deformierende sich als sehr hart wie feste Körper er- und zerbrochen werden, sehr langsam len, anhaltenden Kräften aber nachgeben ch wie wahre Flüssigkeiten, aber mit dentlich geringer Fluidität verhalten.« RHENIUS.[4])

v. ARRHENIUS[5] hat auch auf die Wichtig-es Wassers bei vulkanischen Eruptionen iesen und sucht in diesem das treibende des Vulkanismus; es steht dies aber im pruche mit den neueren geologischen ıngen. Nach Bildung eines Vulkanes mag gs das oberflächliche Wasser, indem es ı Magma Zutritt hat, eine Rolle spielen und namentlich zur Erneuerung lkaneruptionen beitragen, aber die Hauptmasse des aus Vulkanen aus-:nen Wasserdampfes stammt nicht aus dem Meere,[6] sondern aus dem Erdinnern.

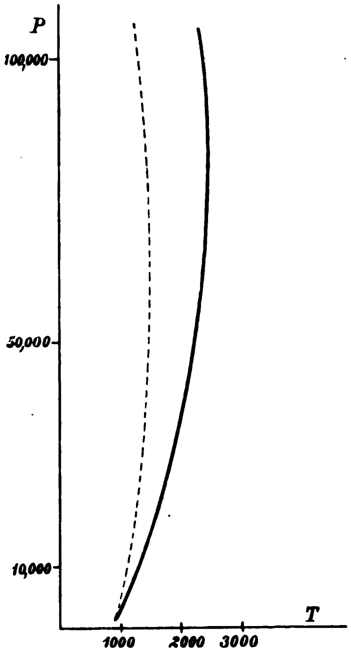


Fig. 51.
Schmelzdruckkurve des Magmas.

Energieisobaren von Basalt und Diabas.

V. C. ROBERTS-AUSTEN und A. W. RÜCKER[7] haben kalorimetrische Untergen an einem Basalt und C. BARUS[8] an Diabas ausgeführt und zwar durch en des auf eine bestimmte Temperatur gebrachten Gesteins im Kalorimeter. ezifische Wärme des Basaltes wurde für 1200°—0° mit 0·290, die des es mit 0·263 bestimmt. C. BARUS fand die spezifische Wärme des es höher im flüssigen als im festen Zustande. Es wäre jedenfalls von

E. BAUR, Chemische Kosmographie, 1903; E. WEINSCHENK, Gesteinskunde, 1902, 22. — 'AN'T HOFF, Vorlesungen I, p. 34. — [3] Chemische Kosmographie, 1903, p. 86; E. WEIN- Gesteinskunde. — [4] Kosmische Physik. I, p. 277. — [5] Geolog. Fören. Stockholm 1900. 'iener Akad. 1903, Bd. CXII, p. 704; E. SUESS, Verh. Ges. d. Naturf., Karlsbad 1903, [7] Phil. Mag. **32**, 1891, p. 353. — [8] Ebd. **35**, 1895, p. 296.

größerem Vorteile gewesen, wenn solche Untersuchungen an Feldspat un(ausgeführt worden wären als an Gesteinen, welche aus mehreren Mi und aus Glasbasis bestehen; letztere ist, wie aus meinen Bestimmungen geht, leicht schmelzbar und verhält sich jedenfalls anders als die Min außerdem löst sie die anderen Bestandteile: Magnetit, Augit, Plagioklas, noch lange ungeschmolzen in der Schmelzlösung verharren. Infolgedesse wie G. Tammann bemerkt, die Energieisobare der Schmelze zu steil v(oder die spezifische Wärme des Flüssigen zu hoch ausfallen, weil in de ein Teil der Schmelzwärme mit eingeht. Vielleicht dürften während des S(prozesses auch zwischen der Glasbasis und den Feldspaten, Augiten, che Reaktionen unterlaufen. Da die Schmelzwärme des Diabases bei 750° u des Basaltes bei 460° durch den Nullwert gehen, so müßten nach G. Ta die Energiedifferenzen der geschmolzenen und kristallisierten Gesteine b erhebliche negative Werte zeigen. (Fig. 52.)

Dann müßten die Schmelzwärmen dieser Silikate bei hohen Temperatur Vorzeichen wechseln und wir kämen zu dem den Erfahrungen und Beobacl an Silikaten sprechenden tat, daß das a weniger rea fähig und als das krista wäre. Jedenfa aber durch d: handensein de basis im Bas: Bild getrübt. (mann hat nun die Lösungs des geschmc Basaltes in Flu um 130 g.-c: 1 g größer ge als die des k sierten, währe dem Diagram W. C. Roberts-Austen und A. W. Rücker dieselbe Energiedifferenz mi entgegengesetzten Vorzeichen sich ergeben würde. Die Schmelzwärm Basaltes würde nach G. Tammann bei 800° doppelt so groß sein, als jenen Autoren; die Isobare des flüssigen Basaltes *c d* weist auf den Punkt die Energiedifferenzen werden bei 0° positiv. Meiner Ansicht könnte sie vielleicht noch höher sein. Immerhin ist die Übereinstimmung der von l Forschern angewandten Basalte auch noch fraglich, die Ansicht von W. C. Ro Austen kann aber kaum aufrecht erhalten werden.

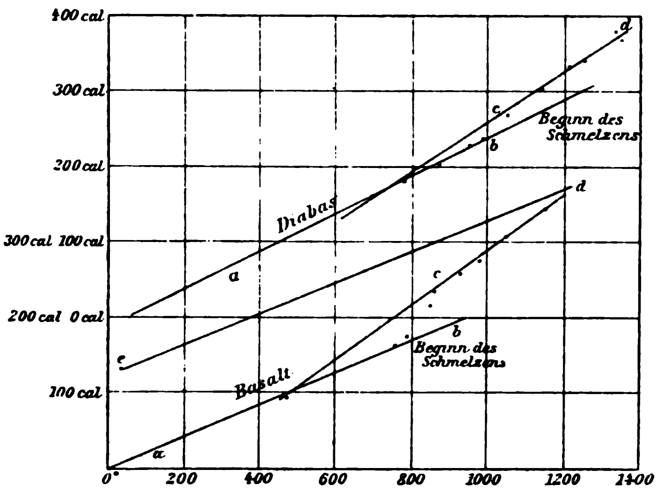


Fig. 52.

Spezifische Wärmen von Granit und verschiedenen Basalten hat A. Bartoli bestimmt (siehe C. Landolts Tabellen); für Basalte fand er zw 167—20° Werte von 0·26 bis 0·28. Für die spezifische Wärme und Scl wärmen von Schlacken siehe J. H. L. Vogt, Silikatschmelzlösungen I u (vergl. auch Nachtrag).

Die Schmelzpunkte, richtiger Erweichungspunkte von Gest wurden von A. Schertel und mir ausgeführt. Verschiedene Feldspatt schmelzen zwischen 1000—1100°, Leucitlava vom Vesuv zwischen 110(1150°, Diabas, Monzonit bei 1100—1150°, Phonolith bei 1100—1150° Punkt, bei dem alle Bestandteile flüssig sind, liegt aber höher. Dies gilt

oben erwähnten Versuche bei Schmelzen von Diabas und Basalt, es noch ungeschmolzene Bestandteile über 1200° vorhanden gewesen sein. auch jedenfalls die Schmelzwärmen von C. Barus zu nieder gefunden da immer Gemenge von Glas und Kristallen vorlagen.

Kapitel XV.

Bildung der kristallinen Schiefer. Umbildung von Sedimenten durch Pressung.

ir haben uns nun mit den physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten, zur Erklärung der Schieferbildung herangezogen werden können, zu igen; nimmt man an, daß die kristallinen Schiefer aus Sedimenten ıptivgesteinen durch Dynamometamorphose, d. h. durch gebirgsbildende entstanden sind, eine Ansicht, welche allerdings nicht von allen geteilt so haben wir uns zu fragen, unter welchen Verhältnissen die Metase eintreten konnte.

'as das chemische Gleichgewicht bei kristallinen Schiefern anso bemerkt F. Becke,[2] daß alle Bestandteile dieser Gesteine im Gleich- stehen, daher gibt es auch keine Differentiation, da vorhandene ıiede ausgeglichen werden. Vergleicht man die Schiefergesteine mit den gesteinen, so findet man, daß der Titanaugit der letzteren in ersteren bei Temperatur nicht bestandfähig ist und daß das molekulare Gemenge zerfällt bscheidung von Titansäure (Rutil). Nach F. Becke läßt sich das Vorı der homogenen molekularen ıe in den Eruptivgesteinen, ihr in den Schiefern so auffassen, m Übergang aus dem magma- Zustand in den starren nicht der Zustand, sondern der nächst- ılso ein metastabiler erreicht wird. lle Bestandteile der Eruptiv- sind allerdings, wie wir sahen, ı verschiedenen Perioden ge- und es wird dort, wenn auch uch solche geben, die im Gleich- sich befinden, wie andererseits : Feldspate mancher porphyroider oder Granitgneise sich nicht gleichzeitig bildeten, aber im und großen ist die erwähnte ichtig.

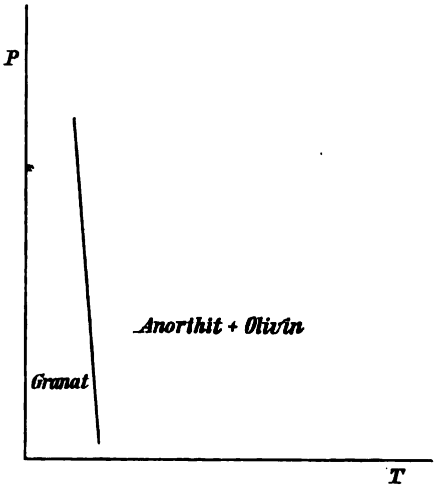


Fig. 53.

lentität der chemischen Zunsetzung von Eruptivıen und Schiefergesteinen. :ahlreiche Analysen wurde festgestellt, daß viele Schiefergesteine in ihrem hen Bestand mit entsprechenden Erstarrungsgesteinen identisch sind. ersuche, welche ich 1884, K. Schmutz,[3] K. Bauer[4] und in letzter Zeit ıč[5] 1904 ausführten, zeigen, daß viele Schiefer, welche umgeschmolzen

---

E. Weinschenk, Grundzüge der Gesteinskunde 1902, 134 (vgl. Nachtrag). — [2] Denkder Wiener Akademie 1903. — [3] N. J. f. Min. 1897, II. — [4] Ebd., Beil.-Bd. XII, [5] Ebd. 1904, Bl.-Bd. XIV, 152.

wurden, Erstarrungsprodukte geben, die natürlichen Eruptivgesteinen vollkom ähnlich sind. So ergab die Umschmelzung von Eklogit einen Augit-And Amphibolit ergab einen plagioklashaltigen Pyroxenit. Gneis ergab bei der U schmelzung Leucitkristalle, der umgekehrte Vorgang kann bei hohen Druck stattfinden.

F. Becke hat durch Gleichungen gezeigt, wie die Bestandteile kristallinen Schiefer durch Umwandlung in die der Erstarrungsgesteine überge können. Als typisch möchte ich die Umwandlung des Granats betrachten (Fig. 5

Aus seinem Schmelzfluß kann man Granat nicht erhalten, er zersetzt in Anorthit, Olivin, Augit (und vielleicht in ein melilithartiges Mineral oder Meio Auch durch Impfen mit einem schwerer schmelzbaren isomorphen Granat gel es mir nicht, Melanit aus seiner Schmelze zu erhalten, dies kann nur durch Zus von Chloriden, die den Schmelzpunkt erniedrigen, erreicht werden, wie A. Gorg zuerst gezeigt hat. Dasselbe Resultat wird auch vielleicht durch Pressung mö lich sein; wird Granat gepreßt, so wird sein Schmelzpunkt erniedrigt (vergl. p. 16 und die Möglichkeit der Ausscheidung ist vorhanden. Die Reaktion[1]

$$Ca_3\,Al_2\,Si_3\,O_{12} \rightleftarrows Ca_2\,Si\,O_4 + Ca\,Al_2\,Si_2\,O_8$$

ist reversibel, in der Richtung von rechts nach links erfolgt sie bei Tempera erniedrigung und Druckerhöhung, in der entgegengesetzten Richtung bei Tem peraturerhöhung und bei Atmosphärendruck (vergl. Fig. 53).

Die Temperaturerniedrigung kann durch Schmelzmittel oder Wasser erfolgen experimentell können wir durch Zusatz von $Ca\,Cl_2$, $Mn\,Cl_2$, $Mg\,Cl_2$ Granat her stellen, da, wie es scheint, eine Temperaturerniedrigung von 200° unter den Schmelzpunkt von zirka 1100° genügt. Aus dem geologischen Verhalten könne wir immerhin schließen, daß Pressung in der Natur mitgewirkt haben dürfte.

Ebenso wäre die Zersetzung des Glaukophans in Nephelin und Albit au zuführen, die Gleichung ließe sich schreiben:

$$Na_2\,Al_2\,Si_4\,O_{12} \rightleftarrows Na\,Al\,Si_3\,O_8 + Na\,Al\,Si\,O_4,$$

in der Richtung nach rechts geht die Reaktion durch Temperaturerhöhung vor sich, in der entgegengesetzten bei Pressung. Ähnlich wäre die Umwandlung des Prehnits u. a.

Es können aber weit kompliziertere Reaktionen vor sich gehen, wobei die Summe der Bestandteile eines Eruptivgesteines gleich ist der der Bestandteile des Schiefergesteines.[2]

Plastizität der Gesteine.

H. Tresca[3] zeigte, daß unter höheren Drucken nicht nur Eis, sondern auch Metalle plastisch werden und aus weiten Öffnungen fließen können. A. Heim führte in die Geologie die Anschauung der latenten Plastizität für die einer verti kalen Belastung unterliegenden Gesteine und die bruchlose Umformung ein. Man hat daher in der Erdrinde zwei Stufen angenommen, eine solche der Um formung mit Bruch (Kataklase) und eine tiefere Region der bruchlosen Umfor mung. G. Tammann[4] hat die Versuche H. Trescas aufgenommen und Messungen der Ausflußgeschwindigkeit vorgenommen.

G. Tammann[5] folgert aus den Versuchen über die Ausflußgeschwindigkeit kristallinischer Stoffe, daß das Fließen derselben nicht durch eine vorhergehende Schmelzung bedingt wird, sondern daß die Plastizität, die reziproke innere

---

[1] C. Doelter, Chem. Mineralogie p. 183. — [2] F. Becke, l. c. — [3] Mém. prés. à l'In stitut 1868, 1872. — [4] Kristallisieren und Schmelzen, p. 163. — [5] l. c., p. 180.

ung, eine den Kristallen eigentümliche Eigenschaft ist; sie wächst ler deformierenden Kraft und mit steigender Temperatur und erreicht in der der Schmelzkurve hohe Beträge.

Wenn man daher bei der Dynamometamorphose außer hohem, einseitigem k noch eine Temperaturerhöhung annimmt, werden die Erscheinungen der ızität leichter verständlich, da einseitiger Druck den Schmelzpunkt erniedrigt, je näher man diesem kommt, um so größer ist die Plastizität. Stoffe, welche 'emperaturen weit von ihrem Schmelzpunkt nicht plastisch erscheinen, werden ahrscheinlich in der Nähe der Schmelzkurve.

F. Becke ist der Ansicht, daß die Umformung weniger durch mechanische izität als durch chemische Vorgänge, Auflösung und Kristallisation, hervoracht wird. Zur Auflösung und Kristallisation zieht F. Becke das in kleinen gen in den Bestandteilen vorhandene oder auf den kapillaren Räumen zwischen Gemengteilen zirkulierende Wasser heran. Es muß jedoch berücksichtigt len, daß einseitiger Druck nicht immer bei Schiefern eingetreten sein dürfte, ı kann Plastizität auch bei allseitigem Druck erfolgen, bei langsam aber an-end wirkenden Kräften.

Ähnliche Ansichten, daß das unter Druck zirkulierende Wasser durch nische Vorgänge metamorphosierend wirkt, hat auch C. R. van Hise geäußert ıl. surv. U. S. Bd. **9**). Er unterscheidet zwei Zonen, in der ersten oberen macht die Druckwirkung stärker geltend, in der unteren mehr die Temperatur.

Einige Versuche bei Marmor.

Fr. Adams und H. Nicholson[1] haben abgeschliffene Marmorzylinder in eng egende Eisenmäntel eingeschlossen und ihrer Längsachse nach gedrückt. Sie elten tonnenförmige Druckpräparate. Es wurde ein Druck von 13000 Atm. ewandt; bei gewöhnlicher Temperatur war wenig Veränderung zu beobachten, 270—352° während 124 Tagen zeigte sich blättrige Struktur. Die Körner ;ten Zwillingsstreifung. Es ist wahrscheinlich, daß Kalkspat unter Druck bei erer Temperatur plastischer wird, es stimmt dies mit der von G. Tammann ähnten Regel.

F. Rinne[2] hat Versuche über Umformung von Marmor unter allseitigem ıck gemacht; dieselben besagen, daß bei den Versuchen die Bedingungen rein stischer Umformungen nicht erreicht waren. Die Veränderungen des Kalksteins ften vielfach durch Translation oder Gleiten hervorgebracht sein.

Bei Quarz führt dagegen die geringste Einwirkung mechanischer Kräfte zur trümmerung; man kann daher das Verhalten bei Marmor nicht auf den Quarz :r auf ein entsprechendes Gestein wie Gneis übertragen.[3] O. Lehmann errt die Erscheinung, daß Quarzkristalle um unversehrte Feldspatkristalle herum-›ogen waren, durch Bildung einer enantiotropen Form während der Deformation.

W. Spring gelang es, bei einem Druck von 5000 Atm. ohne Temperaturöhung ein trockenes Gemenge von Schwefelpulver und Kupferspänen in ıwarzen kristallisierten Kupferglanz Cu_2S umzuwandeln. Andere Körper haben :r sogar bei 20000 Atm. ergeben, daß eine molekulare Umwandlung, z. B. bei lciumkarbonat und Kieselsäure, nicht eintritt. Stäbe aus amorphem PbS, Ag_2S, : Fr. Streintz einer Pressung von 10000 Atm. unterwarf, zeigten keine Spur ı Umwandlung. Ob die Metalle, wie E. Weinschenk[4] meint, zu jenen Körpern

---

1 Phil. Transaction of the Royal Society of London 1901, **195**, 363. — 2 Derselbe hat h die Plastizität des Steinsalzes unter allseitigem Druck bewiesen. (N. J. f. Min. 1904, I.) — :. Weinschenk, Centralbl. f. Min. 1902, 161. Heranzuziehen sind auch die Versuche G. Daubrées ›olog. experim.), um die Verdrückungen in gefalteten Sedimenten nachzuahmen. O. Mügge durch ein ähnliches Verfahren bei Diopsid oft gar kein Resultat, andere Male Zermalmung alten; in den wenigsten Fällen bildeten sich Zwillinge. (N. J. f. Min. 1886, I, 188.) — ·esteinskunde, p. 136.

gehören, die im flüssigen Zustand ein kleineres Volumen annehmen, dahe hohem Druck Schmelzpunktserniedrigung zeigen, ist keineswegs sicher, bish dies nur von Wismut bekannt.

Verhältnis der Körper bei Pressung.

Wir haben früher bei Betrachtung des vulkanischen Magmas erfahren, Druck den Schmelzpunkt der Mineralien erhöht und daß bisher nur zwei nahmen von dieser Regel bekannt sind, Wismut und Wasser. Nehmen wir an, daß ein Kristall einseitig gedrückt oder gezogen wird, so wird ein g teiliges Verhalten beobachtet.

Wenn man von dem Gleichgewicht fest-flüssig ausgeht, so ist es von Inte zu untersuchen, wie sich dasselbe gestaltet, wenn nur eine Phase einem höl Druck unterliegt.

W. Ostwald[1] bezeichnet mit Pressung den mittels halbdurchläs Scheidewände ausgeübten besonderen Druck, um ihn vom allgemeinen Druc unterscheiden. »Das Wort soll an die Wirkung der gewöhnlichen Obst- oder V presse erinnern, bei der der feste Teil des Preßgutes einen Druck erfährt, wäh die Flüssigkeit frei austreten kann.« Durch die Pressung wird die wirk Konzentration der Flüssigkeit vermehrt, woraus folgt, daß ihr Dampfdruck zuni

Vor allem müssen wir die physikalischen Gesetze bezüglich des Verha der Körper unter solchem ungleichförmigem Druck kennen lernen; dies wi der Natur namentlich auch dort von Wichtigkeit sein, wo flüssige und Massen in Berührung sind, deren verschiedene Teile verschiedenen Dru unterworfen sind.

Alle festen Körper erleiden durch Pressung eine Schmelzpunkterni rigung, gleichviel ob sie unter Volumvermehrung oder Volumvermind schmelzen.

Es seien V_1 und V_2 die spezifischen Volumina der festen und flüssigen P dP_1 und dP_2 die zugehörigen Druckvermehrungen, damit beide Phasen im Gl gewicht bleiben, so ist

$$\frac{dP_1}{dP_2} = \frac{V_2}{V_1}.$$

Wenn unter irgend welchen gemeinsamen Bedingungen zwei Phasen Stoffes im Gleichgewichte sind und der Druck auf die eine Phase vermehrt so muß zur Erhaltung des Gleichgewichts auch der Druck auf die zweite mehrt werden, und die Druckvermehrungen verhalten sich umgekehrt wie spezifischen Volumina der Phasen.[2]

Betrachten wir den Fall, daß wir feste und flüssige Massen miteinand Berührung haben, deren verschiedene Teile verschiedenen Drucken unterw sind, solche Fälle sind in der Natur möglich, und namentlich bezüglich Gleichgewichts zwischen Wasser und Eis ist diese Frage von J. Thomson geworfen worden. Nehmen wir den Fall, daß der feste Körper in der Flü keit gepresst wird. Aus den Ausführungen W. Ostwalds[3] ergibt sich, daß D vermehrung der einen Phase eine solche bei der zweiten zur Folge hat.

Wird ein fester Körper dem Pressdrucke P unterworfen und ist p der Da druck bei gleichförmigem Druck, π derjenige der gepressten Phase, v und φ Volumina gleicher Mengen des festen Körpers und des Dampfes, so ist

$$\frac{\pi - p}{P - p} = \frac{v}{\varphi}.$$

[1] Siehe W. Ostwald, Allg. Chem. II (2), p. 378. — [2] H. W. Bakhuis-Rooz Heterogene Gleichgewichte I, p. 214. — [3] Allg. Chem. II, 2, 363.

Wenn v und φ der Wert der Molekularvolumina statt der spezifischen umina eingesetzt wird, so ist $\varphi = \frac{RT}{p}$ und wenn p gegenüber P vernachigt wird, so ist die Formel

$$\frac{\pi - p}{p} = \frac{Pv}{RT}.$$

Für Eis muß die Pressung 11,5 Atm. betragen, um den Dampfdruck um rozent zu erhöhen.

Die relative Dampfdruckvermehrung $\frac{\pi - p}{p}$ ist bei konstanter Temperatur portional der Pressung P und dem Molekularvolum v der gepreßten Phase.

Sind Eis und Wasser bei Atmosphärendruck im Gleichgewicht und wird ein terer Druck von einer Atmosphäre auf das Eis allein ausgeübt, so kann das ichgewicht dadurch erhalten werden, daß man auf das Wasser einen Überck von 1,09 Atm. ausübt, weil $V_{\text{Eis}} = V_{\text{Wasser}} \times 1,09$. Betrachten wir die npfdruckkurven, so ist, wenn nur die eine Phase dem Druck P unterworfen i, bei Stoffen wie Wasser das Molekularvolumen der Flüssigkeit das kleinere, anderen jedoch umgekehrt.[1]

Daraus folgt, daß im ersten Fall der Schmelzpunkt erniedrigt, im anderen öht wird, wenn fest und flüssig beide dem höheren Druck unterworfen werden. aus folgt ferner:

»Die Erniedrigung des Gefrierpunktes der festen Phase, wenn diese allein reßt wird, verhält sich zu der Gefrierpunktsänderung bei gemeinsamem Druck das Volum der festen Phase zu der Volumänderung beim Gefrieren.«

Folgende graphische Darstellung, die ich W. ROOZEBOOMS Heterogenen Gleichgewichten[2] nehme, zeigt den Einfluß auf den Schmelzpunkt, n nur eine Phase gedrückt wird. l_o, S_o (Fig. 54) l die Dampfdruckkurven der flüssigen und en Phase, a der Schmelzpunkt, l_p, S_p die öhten Dampfdruckkurven, wenn die flüssige r die feste allein dem Drucke P unterworfen i. Das Molekularvolum im flüssigen Zustand dann das größere (umgekehrt bei Wasser), Schmelzpunkt wird dann von a bis b erhöht, n beide unter höheren Druck gelangen; wenn nur die Flüssigkeit gepreßt i, wird er bis c erhöht, wird nur die feste Phase gepreßt, wird er bis d erniedrigt.

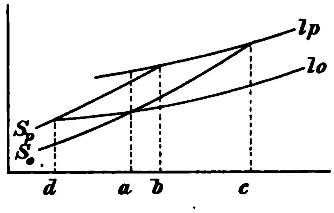


Fig. 54.

Nach LE CHATELIER[3] ist der Einfluß des ungleichförmigen Druckes sehr rächtlich und er bildet die Hauptursache des Zusammenbackens von natüren Eis- und Schneemassen. Das durch Schmelzung der gepreßten festen le entstandene Wasser friert sofort in den leeren Zwischenräumen, da die aus Presse austretende Flüssigkeit überkaltet und Keime vorhanden sind. Die schenräume werden sich so lange mit Eis füllen, bis das Wasser nicht mehr ulieren kann. Ähnliches könnte auch bei anderen Mineralien, namentlich n der Schiefergesteine, eintreten, doch ist es nicht wahrscheinlich, daß feste teine bis zu ihrem Schmelzpunkte gebracht werden. Wir sehen also, bei ieinsamem Druck steigt der Schmelzpunkt; Pressung auf die feste Phase erlrigt ihn unter allen Umständen, auch wenn der Körper unter Volumvermehrung nilzt, was ja, wie wir wissen, bei fast allen Körpern der Fall ist.[4] Leider l bei allen diesen Erörterungen das Eis herangezogen, bei welchem aber

[1] H. ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte I, p. 214. — [2] p. 215. — [3] Z. f. physik. IX, 1892, 744 — [4] Vergl. W. OSTWALD, Allg Chem. II, 378.

auch durch gleichförmigen Druck der Schmelzpunkt erniedrigt wird. Für geologi Zwecke wären aber Berechnungen und Versuche an einem Körper, der das gegengesetzte Verhalten bezüglich der Volumveränderung beim Schmelzen wie Eis, notwendig.

Nehmen wir an, daß bei den anderen Mineralien der Wert der Schm punktserniedrigung eher kleiner sein wird als bei Eis, so würden wir einer waltigen Pressung bedürfen, um den Schmelzpunkt des Minerals zu erreich Dieser Fall dürfte nur dann eintreten, wenn wir gleichzeitig das Gestein in bedeutende Tiefe versetzen, daß zu der Pressung höhere Temperatur tritt, in die tieferen Teile der Erdrinde. Aber ein zweiter Faktor könnte eher Erklärung der Umkristallisierung herangezogen werden: die Veränderung der L lichkeit.

Erhöhung der Löslichkeit durch Pressung.

Da Erniedrigung des Schmelzpunktes wieder mit Erhöhung der Löslichk Hand in Hand geht, so kann die Wirkung der Pressung auch zur Erhärtung v Steinsalz, Gips, Calcit herangezogen werden.

Nach W. SPRING[1] wirkt auch gleichförmiger Druck in derselben Richtung durc Schmelzpunkterniedrigung und Löslichkeitserhöhung, aber nur, wenn Schmelzu oder Lösung mit Volumverkleinerung verknüpft ist.

H. LE CHATELIER[2] hat einen wichtigen Versuch angestellt, indem er währe acht Tagen unter einem mittleren Druck von 200 kg pro Quadratzentimeter fest Chlornatrium und Natriumnitrat in Berührung mit ihren gesättigten Lösunge zusammenpreßte. Man erhält Stücke, deren Bruch und Ansehen in dünne Platten völlig an Steinsalz und weißen Marmor erinnern. Auch Marmor und Quar sandstein könnte auf diese Weise aus Kalk resp. Sand entstanden sein, ebenso Quarzite. Diese Vermehrung der Löslichkeit durch Pressung kann auch be Schiefergesteinen eine wichtige Rolle gespielt haben.

Schon viel früher hatte W. SPRING[3] Versuche angestellt und gefunden, da bei Kompression die Körper sich wie halbflüssige verhalten und plastisch werden. Bei Calciumkarbonat waren die Versuche weniger befriedigend (vergl. Nachtrag).

W. SPRING hält daher chemische Reaktionen im festen für möglich, we er bei einem festen Gemenge von Baryumsulfat und Natriumkarbonat, welche im Verhältnis 1 : 3 gemengt worden waren, bei dem Drucke von 6000 Atmosphären Baryumkarbonat erhielt und ebenso auch die Reversibilität der Reaktion zeigte; es ist aber gerade dieser Versuch anfechtbar, da doch kleine Mengen von Feuchtigkeit vorhanden sein konnten (Bull. Acad. roy. de Belgique (2) **49**, 1880) (soc. géol. de Belgique 29, 1902); auch E. GUILLEAUME hält Reaktionen für mög lich (Congrès intern. de Physique I, 1900, 432), was O. LEHMANN bezweifelt. Nach ihm erklärt sich die Schieferstruktur dadurch, daß feine kristalline Blättchen bei Deformation der Masse im weichen Zustande aus mechanischen Gründen sich parallel strecken. Vergl. auch G. A. DAUBRÉE, Versuche durch Pressung von Ton (Experimentalgeologie); ferner vergl. G. SPEZIA, Atti accad. Torino, **31**, 1896, 15.

Wirkung von einseitigem Zug und Druck auf den Schmelzpunkt.

Die Erniedrigung des Schmelzpunktes findet nicht nur durch Pressung, sondern auch durch Zug statt. E. RIECKE[4] hat den Fall eines Kristalles betrachtet, der mit einer Kraft P_a parallel der Achse a gepreßt oder gezogen wird; ist T

---

[1] Z. f. phys. Chem. II, 532 und IX, 1892, 744. — [2] Z. f. phys. Chem. 1892, p. 335. Über die Abspaltung von Kristallhydratwasser durch Pressung vergl. J. H. VAN'T HOFF, Bildung ozean. Salzablagerungen I, 65, Braunschweig 1905; Z. f. physik. Chem. **45**, 298, 1903. — [3] Z. f. phys. Chem. II, 535. — [4] E. RIECKE, Ann. d. Phys., N. F. **54**, 1895, 731.

absolute Schmelztemperatur, q die Schmelzwärme, ω sein spezifisches Volumen, er Elastizitätsquotient parallel der Kristallachse a, so ist die Schmelzpunkts-drigung:

$$\Delta T = -\frac{1}{2} \frac{\omega T}{q \, \varepsilon_a} P_a^2 .$$

Berechnungen der wirklichen Schmelzpunktserniedrigung, sowie direkte bachtungen fehlen bisher; nur bei Wasser wurde die Erniedrigung berechnet.

Bezüglich der Schmelzpunktserniedrigung durch Zug und Druck sagt Lehmann: Beobachtet sind derartige Umwandlungserscheinungen bis jetzt it, falls also die Wirkung überhaupt auftritt, kann sie nur eine so minimale i, daß sich hierdurch der Unterschied der Löslichkeit kristallisierter und orpher Körper nicht erklären läßt, selbst wenn man annimmt, daß in letzteren lekulare elastische Spannungen vorhanden seien. (Flüssige Kristalle 220.)

Inwieweit der E. Rieckesche Satz auf die natürlichen Verhältnisse Bezug , ist schwer zu sagen, um so mehr, als der quantitative Einfluß der kom-mierenden Kraft sehr klein zu sein scheint. Bei Eis berechnet E. Riecke

$$\Delta t = -0{,}0000036$$

) 1 kg der pro 1 qcm wirkenden Kraft P_a. Experimentell ist der Satz noch cht geprüft und wir wissen jedenfalls nicht, wie sich etwa bei Silikaten diese hmelzpunktserniedrigung stellen würde und ob eine bedeutende Erniedrigung folgt. Immerhin ist sie denkbar und wir würden dann bei Granat z. B. die iher erwähnte Reaktion der Umsetzung in Anorthit und Olivin bei hoher emperatur umkehrbar gestalten können. Ich glaube aber kaum, daß dadurch n erheblicher Einfluß auf den Schmelzpunkt in der Natur stattgefunden hat.

G. Tammann (l. c. 178) hat Bedenken gegen die Ausführungen W. Ostwalds isgesprochen, er betont noch, daß nach E. Riecke (siehe oben) auch Zug den chmelzpunkt erniedrigt, daß aber auch der Einfluß des Druckes viel kleiner sei, s W. Ostwald annahm. Aus der Rieckeschen Formel kommt er zu dem Schluß, iß, damit Gleichgewicht bestehen kann, einer Druckänderung im Kristall eine eiche Druckänderung in der Schmelze folgen müsse, und man komme zu dem ekannten Satze, »daß wenn ein Stoff in zwei Phasen vorhanden ist, als Gleich-ewichtsbedingung neben der Gleichheit der Temperatur notwendig die Gleich-eit des Druckes in allen Punkten des Systems bestehen muß, auch wenn sich demselben irgendwelche feste, halbdurchläßige Wände befinden sollten.«

Eine Schwierigkeit der Anwendung liegt auch darin, daß die Berechnung . Rieckes sich nur auf Deformation eines homogenen Stoffes bezicht; es ist daher cht sicher, ob sie für nicht homogene Körper etwa bei einem gemengten, aus ehreren Substanzen bestehenden Gesteine nicht abzuändern wäre. Um aber auf en Schmelzpunkt wirksam zu sein, müßte das Gestein schon eine hohe Temperatur esitzen, also in tieferen Schichten der Erde gelegen sein; dann könnte der Fall, ie bei Granat gedacht, eintreten, etwa bei einem Eruptivgestein, welches noch eiß gepreßt würde, wie bei der Piëzokristallisation. Eine andere Wirkung in en kristallinen Schiefergesteinen dürfte eher dem zirkulierenden Wasser zuzu-chreiben sein und sich so ableiten lassen, wie wir es bei den Versuchen von L le Chatelier sahen.

Die Konsequenz des Le Chatelier-Rieckeschen Prinzipes wäre nach F. Becke, aß in gepreßten Gesteinen die Tendenz bestehen muß, Lücken zwischen den emengteilen auszufüllen. Er gibt eine gute Erklärung für die Kompaktheit der ristallinen Schiefer, durch welche diese Klasse in auffallenden Gegensatz gerät u den körnigen Massengesteinen, denn Pressung ist ein Hauptfaktor der Meta-iorphose, nicht nur, weil durch Pressung die Gemengteile zermalmt werden und

die Berührungsfläche zwischen festen Teilen und Lösung vermehrt und vergrößert wird, sondern weil die Pressung nach dem Le Chatelier-Rieckesch Prinzip im starren Gestein nebeneinander Stellen von Lösung und von Kristallisation erzeugt und so chemische und Kristallisationsprozesse in Gang bringt, unter den vorhandenen Druck- und Temperaturverhältnissen ohne Pressung mit unendlicher Langsamkeit von statten gegangen wären.

Molekularvolumina der Bestandteile der Schiefer.[1] Wichti Resultate erhält man bei dem Vergleich der Mineralien der kristallinisch Schiefer und der Eruptivgesteine, wenn man die Molekularvolumina d Mineralien vergleicht. Man darf aber nicht diese für sich vergleichen, da ja über die Polymerisation beim Übergange in den festen Zustand wenig wiss daher haben Mineralien mit einfachen Formeln kleines Molekulargewicht. Durc den Vergleich der Molekularvolumina einzelner Mineralien käme man zu falsch Resultaten.

Dagegen kann man zu wichtigen Vergleichen kommen, wenn man Mineral umwandlungen durch gewöhnliche empirische, analytisch-stoechiometrische, d. h. sogenannte »hylotrope« Gleichungen darstellt und die Molekularvolumina au beiden Seiten vergleicht, wie es zuerst F. Becke getan: Plagioklas + Orthoklas wandeln sich in Albit, Zoisit und Quarz um, womit eine Verkleinerung des Ge samtvolumes verbunden ist. F. Becke hat dies für die Umwandlung der Gemeng teile vieler Massengesteine in entsprechende Schiefergesteine bewiesen.

Ebenso habe ich bei der Umwandlung von Granat im Schmelzflusse die Gleichung erhalten $Ca_3\,Al_2\,Si_3\,O_{12} = Ca\,Al_2\,Si_2\,O_8 + Ca_2\,Si\,O_4$.[2]

Vergleicht man die Molekularvolumina auf beiden Seiten, so erhält man links 129, rechts 101 + 51.[3]

Als wichtigste Gesetzmäßigkeit bei der Bildung der Bestandteile der kristallinen Schiefer ist daher das Volumgesetz zu nennen, wonach sich solche Verbindungen bilden, welche das kleinste Volumen einnehmen. Diese Regel wurde zuerst von R. Lepsius aufgestellt, von F. Becke[3] näher begründet und entwickelt. In den Laven ist oft das entgegengesetzte Bestreben zu erkennen und insbesondere die zuerst aus »trockenem« Schmelzfluß ausgeschiedenen Verbindungen haben, wie wir früher sahen, z. T. das größere Volumen. F. Becke hat gezeigt, daß bei der Umwandlung aus Gabbro in Eklogit sich Verbindungen ergeben, welche kleineres Molekularvolumen haben, ebenso bei der Umwandlung von Diabas in Amphibolit und in vielen anderen Fällen.[4]

F. Becke unterscheidet bei der Anwendung des Volumgesetzes zwei Tiefenstufen; früher schon unterschied man mit A. Heim zwei Stufen, die der bruchlosen Umformung, eine untere Tiefenstufe über welcher jene mit Bruchfaltung liegt. Er unterscheidet jedoch zwei Stufen, welche verschiedene Temperaturen besitzen. In der tieferen wirkt die Erdwärme, Wärme wirkt aber dem Volumgesetz entgegen, in der oberen Stufe beherrscht das Volumgesetz die Mineralbildungen; in dieser treten wasserhaltige Mineralien auf, während in ersterer der Hydroxylgehalt der Verbindungen unter Bildung von Wasserdampf verloren geht. Demnach bilden sich in der unteren heisseren Tiefenstufe hauptsächlich Granat, Olivin, Cordierit, Anorthit, Biotit, Pyroxen, dagegen in der oberen kalten Stufe Antigorit, Chlorit, Muscovit, Zoisit, Epidot, Albit; gemeinschaftlich sind Hornblende, Quarz, Turmalin, Staurolith, Titanit, Rutil.

F. Becke hat auch das Kristallisationsvermögen der verschiedenen Bestandteile der kristallinen Schiefer angegeben, die Feldspate, Quarz, Calcit stehen in

---

1 E. Lepsius war der erste, welcher darauf hinwies, daß bei der Umkristallisierung de Mineralien in Schiefergesteinen das Molekularvolumen der neu entstehenden Mineralien stets kleiner ist, als das derjenigen, aus welchen es hervorgegangen. — Vergl. Z. d. d. geol. Ges 1893, 530. Geologie von Attika, Berlin 1893. — 2 Centralbl. für Miner. 1903, p. 609. — 3 N. J. f. M. 1896, II, 182. — 4 Denkschriften d. Wiener Akad. 1903, LXXV, p. 28.

er Linie, Titanit, Rutil, Eisenglanz, Turmalin, Granat, Staurolith, Disthen in er Linie. Die Vorstellungen von P. CURIE[1] über die Ursache der Ausbildung Kristallflächen lassen sich hier anwenden. In der Regel sind bei diesen Mineen Spaltflächen als Kristallflächen ausgebildet, da ersteren vermutlich ein Minim der Oberflächenenergie zukommt. Da die von F. BECKE aufgestellte Reihenge nach abnehmender Kristallisationskraft auch eine solche nach abnehmender hte darstellt, so macht er es wahrscheinlich, daß die Grundursache die hte Scharung der Moleküle ist und daß jene Mineralien Kristallformen ehmen, welche die dichtest gescharten Moleküle besitzen; es entstehen die stallflächen, welche die dichteste Anordnung von Molekülen besitzen. Sie sprechen den Spaltflächen, welche die kleinste Oberflächenenergie zeigen; elette fehlen ganz. Dagegen kommen solche in Schmelzen vorwiegend vor, erdings ist bemerkbar, daß auch bei Schmelzen die zuerst gebildeten Körper n größerem Kristallisationsvermögen, z. B. Korund, Olivin, Spinell, schwerer d, als die leichten zuletzt gebildeten Verbindungen, Quarz, Orthoklas, Albit ergl. p. 111).

Beachtenswert ist auch die Korngröße bei der Ausbildung der Schieferuktur. Daß die Löslichkeit eines Körpers von der Korngröße abhängt, ist hon seit längerer Zeit bekannt. W. OSTWALD und G. HULETT[2] haben dies in nigen Fällen näher erforscht. Während der Umformung eines Körpers wird ie Korngröße vergrößert; wir wissen dies bei der Umformung des Marmors und teinsalzes, bei Übergang von Schnee zu Eis, und ähnliches dürfte bei der Umwandlung der kristallinen Schiefer eintreten.

R. LEPSIUS hat die Vergröberung durch Temperaturschwankungen erklärt. Die größeren Körner wachsen nach dem Prinzip von P. CURIE (vergl. Kap. XVIII, p. 189) auf Kosten der kleineren. Es hängt dies wiederum mit der verschiedenen Löslichkeit bei verschiedener Korngröße zusammen.

In dem demnächst erscheinenden Werke U. GRUBENMANNS[3] (ich verdanke der Freundlichkeit des Autors Einsicht in die Korrekturbogen) wird die Wirkung des einseitigen Druckes (Pressung oder nach C. R. VAN HISE[4] »Stress«) näher geschildert. Die Wirkung des Stress ist teils eine mechanische, teilweise liegt sie in der Anregung und Begünstigung der chemischen und mineralischen Gesteinsumformung; erstere erfolgt, wenn die Möglichkeit zu seitlichem Ausweichen relativ groß und wenig Lösungsmittel vorhanden oder niedrige Temperatur herrscht. Der gelindeste Grad mechanischer Einwirkung ist der Verlust des Kohäsionszusammenhanges der Mineralien, der stärkste die Kataklase, welche Schieferung entwickelt. Die zweite Umformung bedeutet Neuordnung der Substanz zumeist unter Stoffaustausch mit der nächsten Umgebung, vermittelt durch das Lösungsmittel. An Stellen stärksten Druckes lösen sich die Stoffe wieder auf und setzen an Stellen schwächsten Druckes sich wieder ab. Durch solche minimale Stoffverschiebungen gibt das Gestein scheinbar einer Pressung direkt nach, als ob es plastisch wäre, während in Wahrheit nur geringste Quantitäten der Substanz sich lösen, umlagern und wieder ausscheiden. So kommen die bruchlosen Umformungen zu stande. Es würde sich also nicht um eine vollständige Plastizität handeln, sondern nur um die einzelner Bestandteile.

Es scheint mir jedoch, daß hierbei weniger die Formel E. RIECKES für deformierte homogene Kristalle, sondern besser die Löslichkeitsvermehrung heranzuziehen ist. Einseitige Spannung kann nur lokal eintreten, da sich der einseitige Druck bald in allseitigen verwandelt. Bei Gegenwart der flüssigen Phase wird dann die Pressung im Sinne W. OSTWALDS und LE CHATELIERS die Löslichkeit

---

1 Vergl. Kap. XIX, p. 189. — 2 Z. f. physik. Chem. XXXIV, 1900, 495; XXXVII, 1901, 385. — 3 Die kristallinen Schiefer, Berlin 1904. — 4 Bulletin of the geol. Survey of America IX.

erhöhen. Ein Zug kann zwar auch wirksam sein, aber den natürlichen nissen nach nur lokal und ganz vereinzelt.

Über die Wirkung des Stress in den drei von U. GRUBENMANN schiedenen Tiefenstufen ist zu bemerken, daß in denselben Temperatur un verschieden sind; daneben kommt in Betracht die Art des Druckes, ob ei oder allseitiger (hydrostatischer) Druck, und das Zusammenwirken beider F In der obersten Zone wirkt Stress am stärksten. Die Neubildungen steh der Herrschaft des Volumgesetzes. Das reichliche Wasser begünstigt OI Komponenten; in der mittleren ist Stress vorwiegend und wirkt, unterst Temperatur, umkristallisierend; diese ist das Gebiet der typischen Kristall schieferung. In der tiefsten Zone ist die Temperatur sehr hoch, es Tendenz zur Volumvermehrung; das LE CHATELIER-RIECKEsche Prinzip tritt in Aktion. Charakteristisch für den Mineralbestand ist dann die Wasserl und bedeutenderes Molekularvolumen.

Was die Struktur der Schiefergesteine anbelangt, so möge hier schönen Versuche G. DAUBRÉES durch Pressung verwiesen werden, ebe die von G. KICK.

In bezug auf Plastizität wären noch Versuche nötig, denn bei versch Mineralien scheinen große Unterschiede zu herrschen. Nach O. LEHMAN die Plastizität eines Kristalls nach verschiedenen Richtungen in hohem veränderlich.[1] Eine der Dynamometamorphose entgegengesetzte Theo Schieferbildung ist die E. WEINSCHENKS, wonach die Schiefer einem einse pressten Magma ihre Entstehung verdanken (Piëzokristallisation)[2] und der K metamorphose unter Druck (vergl. Nachtrag).

Kapitel XVI.

Sublimation.

Wenn ein Körper durch Temperaturerniedrigung aus dem gasförmig stand direkt in den festen übergeht, so nennt man dessen Bildung durc gang von der Dampfphase in die feste Phase Sublimationsbildun sagt, ein Körper sublimiert, wenn er von der festen Phase direkt in die phase übergeht. Manche Mineralien können durch Erhitzung sublimiere dessen ist Bildung von Mineralien durch direkte Sublimation ohne ch Reaktion wohl selten; so sublimiert Chlornatrium aus Laven und bildet k an kälteren Teilen, ebenso sublimieren manche andere Chloride in Krate

Sehr häufig ist als Sublimationsprodukt Salmiak, dessen vulkanisc stehung nicht aufgeklärt ist; jedenfalls ist er durch Einwirkung von Salzsä stickstoffhaltige Substanzen entstanden.

Mineralbildung durch gegenseitige Einwirkung von Gas Viel häufiger bilden sich Mineralien durch Einwirkung von Gasen aufei Schwefelwasserstoff setzt sich an der Luft in Wasser und Schwefel um, l setzt sich ab. Schwefelige Säure und Schwefelwasserstoff setzen sich in S und Wasser um.

$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S.$$

[1] Flüssige Kristalle, p. 92. Versuche der Deformation von Kristallen durch in einer Schraubenpresse, in einer Hebelpresse und durch Ausschmieden auf dem Amboß stets Aggregate, d. h. die ursprünglich einheitlichen Kristalle wurden zertrümmert, die 1 bildeten aber keine lose Zusammenhäufung, sondern eine feste zusammenhängende h Masse. (O. LEHMANN, Z. f. phys. Chem., IV, 267.) — [2] E. WEINSCHENK, Grundzüge steinskunde, 1902, 51.

Beide Reaktionen verlaufen so, daß bei Abkühlung das Gleichgewicht nach
ıts verläuft. In Vulkanen tritt nach J. HABERMANN[1] Dissoziation des Schwefelserstoffs von 400° an ein, wodurch Schwefel abgesetzt werden kann.

Nur wenige Vorgänge, welche durch die Einwirkung der aus dem Magma weichenden Gase, Kohlensäure, Borsäure, schwefelige Säure, Chlor- und Fluorserstoff, Borfluorid, auf die Silikate erfolgen, sind genauer untersucht worden.

R. BUNSEN hat solche Vorgänge pneumatolytische Mineralbildungen ıannt. So wissen wir nun, daß Turmalin, Topas, Zinnerz, Quarz auf diese ise entstehen, ohne daß bisher die Einzelheiten näher untersucht worden en. Insbesondere fehlen Untersuchungen vom Standpunkt der chemischen ıamik. Nur für die Quarzbildung aus Fluorsilicium ist jüngst von E. BAUR[2] e solche Studie veröffentlicht worden.

G. A. DAUBRÉE erhielt bei Rotglut folgende Reaktion:

$$2\,H_2O + SiF_4 \rightleftarrows 4\,HF + SiO_2$$

Es war anzunehmen, daß die Kieselsäurebildung bei abnehmender Temperatur ler Natur vor sich geht, daß also das Gleichgewicht bei Temperaturerhöhung nach links verschiebt und umgekehrt, wie E. BAUR glaubte. Dies ist aber ıt richtig, da die künstliche Quarzbildung erst bei hoher Temperatur eintritt, E. BAUR hat selbst durch genauere Erforschung der Systeme von Flußsäure Kieselsäure den Nachweis geliefert, daß bei der Reaktion, nicht wie er st annahm, Wärmeentwickelung eintritt, sondern daß sie mit einem kleinen age endotherm ist.

Es ist aber kaum anzunehmen, daß die Reaktion in der Natur durch ıperaturerhöhung vor sich geht, da ja die aus den tiefen Schichten der Erde ufdringenden Gase ihre Temperatur allmählich erniedrigen. Es darf aber t vergessen werden, daß zwischen dem G. A. DAUBRÉEschen Versuch und dem rlichen Prozess ein Unterschied bezüglich des Druckes existiert, bei der ıtlichen Bildung bleibt der Druck unverändert gleich dem einer Atmosphäre, der Entstehung in der Natur geht die Bildung unter Druckverminderung vor . Eine derartige Entstehung des Quarzes unter Atmosphärendruck ist nicht lich ohne hohe Temperatur. Bei Druckabnahme verschiebt sich nach der nischen Gleichgewichtslehre die Reaktion in der Richtung, welche bei kontem Druck mit Ausdehnung verknüpft wäre.

E. BAUR hat auch das Gleichgewicht, welches durch jene Formel gegeben näher studiert, den Wert der Massenwirkungskonstante des Vorganges bestimmt Ausdruck

$$K = \frac{C_{SiF_4} \times C_{H_2O}^2}{C_{HF}^4}$$

ın die indizierten C molare Konzentrationen (Mole per Liter) bedeuten, muß n konstanten Wert haben. Bezogen auf die mittlere Versuchstemperatur von ° ist $K = 163.10^{-7}$, bei 270° war $K = 540.10^{-5}$.

Ich vermute, daß in der Natur der Quarz sich durch kompliziertere Prozesse et, als durch die G. A. DAUBRÉEsche Formel sich ergeben würde, um so mehr die Reaktion nur sehr lokal auftritt. Wahrscheinlich sind es zuerst Dämpfe Flußsäure und nicht von Fluorsilicium, die aufsteigen; es bildet sich dann selflußsäure, welche nach der Formel

$$H_2SiF_6 = SiF_4 + 2\,HF$$

oziiert; bei niedriger Temperatur vermindert sich die Dissoziationskonstante

[1] V. d. naturf. Ver. Brünn 1903, 41. — [2] Z. f. physik. Chem. XLVIII, 483, 1904.

der Kieselflußsäure. Jedenfalls müssen die entsprechenden Dämpfe eine kom zierte Zusammensetzung haben, auch wegen der Polymerisation der Flußs

Ähnlich ist die Reaktion, die zur Bildung von Zinnerz und Rutil (Ti führt; beide bilden sich in der Synthese bei Rotglut. Zinn kann in der N als Chlorid oder Fluorid emporgestiegen sein. Der Druck spielt hier eine gro Rolle bei der Verschiebung des Gleichgewichts.

An Vulkanen, z. B. im Krater des Vesuvs, bildet sich aus Kupferchlo und Wasserdampf Tenorit ($\overset{II}{Cu}O$). In analoger Weise entsteht auch der vulkanisc Eisenglanz Fe_2O_3 nach der Formel

$$Fe_2Cl_6 + 3\,H_2O \rightleftarrows Fe_2O_3 + 6\,HCl.$$

Hier bildet sich das Oxyd bei Abkühlung, das Gleichgewicht verschie sich nach rechts bei Temperaturerniedrigung, auch diese Reaktion läßt sich leic im Laboratorium ausführen, wie bereits L. J. GAY-LUSSAC dies getan hat.

Ähnliche Reaktionen wie die bisher geschilderten verlaufen dort, wo durc Salzsäure und Flußsäure amorphe Substanzen bei hohen Temperaturen um-kristallisiert werden; es bilden sich zuerst die entsprechenden Chlor- und Fluor-metalle und ihre Reaktion verläuft dann wie oben. Die Mineralisatoren spiele also hier z. T. eine andere Rolle als früher (p. 114), sie nehmen an der Reaktio teil oder aber sie scheiden nach Eintritt in eine intermediäre Reaktion wiede aus, wie bei der Korundbildung. Man kann dies aber nicht, wie J. MOROZEWIC es tut, als katalytische Reaktion bezeichnen (siehe p. 117 die Definition der Katalyse). Wichtig ist es auch, daß durch Beimengung leichtflüchtiger Stoffe schwererer sublimirbare Körper zur Sublimation gebracht werden, was H. TRAUBE[1] zur Herstellung von Wolframiaten durch Zusatz von KCl, NaCl benutzte. In der Natur finden ähnliche Vorgänge statt, so wird durch Wasser der Siedepunkt der Borsäure herabgesetzt, wodurch sich die Absätze von Borsäure erklären. Auch Silikate können sich durch Sublimation unter Mitwirkung von $SiCl_4$, SiF_4 bilden (siehe auch C. R. **90**, 188, ST. MEUNIER). Vieles jedoch, was als sub-limiertes Silikat gedeutet wurde, ist in Hohlräumen aus Schmelzfluß entstanden.

Kapitel XVII.

Zeolithe und Hydrate.

Früher war man der Ansicht, daß die Zeolithe wie die meisten Hydrate bei verschiedenen Temperaturen eine bestimmte Anzahl Krystallwasser-Moleküle verlieren, man unterschied locker und fester gebundenes Wasser; so wurde z. B. bei Heulandit die Annahme gemacht, zwei Moleküle seien fest gebundenes Konstitutions-wasser, der Rest aber Kristallwasser. Seither haben neue Untersuchungen, ins-besondere von G. FRIEDEL, E. MALLARD, G. TAMMANN und F. RINNE gezeigt, daß wir in diesen Zeolithen eine merkwürdige, von den Hydraten verschiedene Körperklasse haben, was auch dazu führte, sie unter dem Namen »Körper vom Zeolithtypus« von anderen abzusondern.

Die früher erwähnte Ansicht fußte namentlich auf den älteren Untersuchungen A. DAMOURS und anderer, wonach die Zeolithe bei bestimmten Temperaturgraden diskontinuierlich Wasser abgeben, wobei die Menge der abgegebenen Grammmoleküle Wasser zu der eines Grammmolekül des Anhydrid in einfachem rationalen Ver-hältnisse steht; man nahm Phasen an, die dem Gesetz der multiplen Proportionen

---

1 Centralbl. f. Min. 1901, p. 679.

n wie bei Hydraten. A. DAMOUR machte indessen die wichtige Wahrnung, daß Wasser von entwässerten Zeolithen teilweise wieder aufgenommen en kann; die langsame allmähliche Wasseraufnahme war allerdings konstatiert len,[1] aber die Meinung der Vereinigung von Anhydrid und Wasser nach kularen Proportionen war bis zu den Versuchen von G. FRIEDEL maßgebend allgemein adoptiert. Jetzt wissen wir, daß das Wasser der Zeolithe eine re Rolle spielt als z. B. das Wasser im Glaubersalz; es läßt sich mit dem Kieselsäuregallerten vergleichen.[2] E. MALLARD vergleicht daher die Zeolithe einem Schwamm.

Wir haben daher zwei Arten von wasserhaltigen kristallisierten Mineralien nterscheiden, die eigentlichen Hydrate, welche Doppelverbindungen sind, also durch Addition von zwei für sich existenzfähigen Komponenten entstanden acht werden können,[3] und die Zeolithe, welche jedenfalls nicht mehr den eren beigezählt werden können; es muß zwischen Mineralien mit Umwandlungskt also den eigentlichen Hydraten und den adsorptionsartigen, wasserhaltigen pern unterschieden werden.

Kristallwasserhaltige Körper können bei der Auflösung mehr oder weniger hre Komponenten zerfallen, wie Doppelsalze, es bildet sich eine Lösung von serfreiem Salz plus Wasser. Das im Hydrat enthaltene Wasser wird in der ung vom Lösungsmittel um so leichter aufgenommen, je niedriger die Dampfnnung des lösenden Wassers ist. Die Löslichkeit des Hydrates wird durch nden Zusatz um so mehr wachsen, je mehr derselbe die Dampfspannung des ssers erniedrigt.[4]

Der Einfluß der Lösungsgenossen auf den Wassergehalt der sich scheidenden Verbindungen gehört hierher, es handelt sich um Abscheidung schiedener Hydrate. Der osmotische Druck und damit der Dampfdruck des ungsmittels ist natürlich ein anderer, wenn in der Lösung ein zweites Salz en dem ersten vorhanden ist. Die Umwandlungspunkte von Hydraten werden durch Zusätze geändert, da beim Umwandlungspunkt der Wasserdampfdruck Lösung stets gleich dem über den festen Hydraten wird.[5]

Von Wert für die Erklärung geologischer Vorgänge ist es, daß durch Zu: von NaCl der Kristallwassergehalt z. B. von Natriumsulfat (Glaubersalz) oder Gips erniedrigt wird; es bildet sich Thenardit, im zweiten Falle Anhydrit. gl. W. RETGERS, N. J. f. Min. 1891, I, 276; W. SPRING und M. LUCION, Z. f. rg. Ch. 1892, II, 195.)

Anders als Hydrate verhalten sich Adsorptionen. Der Wassergehalt des en Stoffes ändert sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung der Gasphase. erdurch unterscheidet sich eine Adsorption von Wasserdampf von einem Hydrat.

Gehen wir nun zu den Hydraten über, so haben wir diese durch einen nwandlungspunkt zu charakterisieren. Hydrate sind den Doppelverbindungen gleichbar, d. h. es sind solche, welche durch Addition zweier sonst für sich stenzfähiger Komponenten bestehen. Bei kondensierten Systemen aus vier asen[6] (vergl. Handbuch der angew. physik. Chemie: A. FINDLAY, Phasenregel und e Anwendungen), die sich aus mindestens drei Molekülgattungen aufbauen, stieren auch Umwandlungstemperaturen. Eine Reaktion, welche ein Doppelsalz det, ist z. B. die Blöditbildung

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightleftarrows Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O + 13H_2O.$$

[1] Vergl. auch C. DOELTER, N. J. f. Min. 1890, I, 118. — [2] J. M. VAN BEMMELEN, Z. f. rg. Chem. 13, 233 (1896; 18, 14 u. 18 (1898); 30, 265 (1902). — [3] G. BODLÄNDER und TIG, Z. f. phys. Chem. 39, 1902, 597. — [4] H. GOLDSCHMIDT, Z. f. phys. Chem. XVII, 145, 5. — [5] Vergl. Handbuch d. angew. physikal. Chemie. A. FINDLAY, Die Phasenregel u. ihre wendungen. — [6] Hierbei wird die Dampfphase der Einfachheit wegen nicht mitgezählt, sondern h J. H. VAN'T HOFF nur die »kondensierten« Phasen, d. h. diejenigen, deren Volum sich mit Drucke nur sehr wenig ändert.

Die vier im Gleichgewichte koexistierenden Phasen sind die drei festen Salze und die an ihnen gesättigte Lösung; die Gleichgewichtstemperatur liegt bei 21,5°, oberhalb derselben tritt bei Mischung der Sulfate in molekularem Verhältnis die Bläditbildung ein. Mischt man unterhalb 21,5° das feine Blöditpulver mit Wasser, so erstarrt der Brei zu dem festen Gemenge beider Einzelsulfate. Das Schmelzen kristallwasserhaltiger Salze ist keine einfache Schmelzung, die durch Umwandlung des festen Körpers in eine Flüssigkeit charakterisiert ist, es handelt sich hier zumeist um Umwandlung des Hydrates in ein solches mit geringerem Wassergehalt nebst dessen gesättigter Lösung. Bei der Verflüssigung des Glaubersalzes haben wir drei kondensierte Phasen, festes Salz $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, anhydrisches Na_2SO_4 und gesättigte Lösung $x Na_2SO_4 + H_2O$; nach der Phasenregel existiert nur eine Temperatur (bei gegebenem Druck), bei welcher die drei Phasen, welche zu ihrer Herstellung in beliebigen Mengenverhältnissen zum mindesten die zwei Molekulargattungen Na_2SO_4 und H_2O brauchen, nebeneinander beständig sind. Die Umwandlungstemperatur liegt hier bei Atmosphärendruck bei 32,6°.[1]

Nach J. L. ANDREAE[2] ist bei den Hydraten von Strontiumchlorid, Kupfersulfat und Natriumkarbonat der Dampfdruck von der Zusammensetzung innerhalb bestimmter Grenzen ganz unabhängig. Die Dissoziationsspannung kristallwasserhaltiger Salze ist diskontinuierlich abhängig vom Zersetzungszustande. Die betreffenden Hydrate geben bei der Wasserentziehung Systeme vollständigen Gleichgewichtes. Die Methoden zur Messung der Entwässerungspunkte von Hydraten sind dieselben, welche wir p. 26 bei der Bestimmung der Umwandlungspunkte polymorpher Phasen besprochen haben.

Wird nämlich ein kristallwasserhaltiges Salz systematisch entwässert unter fortwährender Bestimmung der Maximaltension,[3] so zeigt sich zunächst deren Konstanz, und diese erhält sich, solange noch genügend Kristallwasser vorhanden ist, um durch Verdampfung die betreffende Tension zu liefern. Dagegen ändert sich die Sache, wo verschiedene Hydrate sich bilden, wie bei Kupfersulfat; hier erhielt A. PAREAU für die Hydrate von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ bis $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 47 mm Tension, während $CuSO_4 \cdot H_2O$ bis $CuSO_4$ nur 4 mm aufweist. Kupfersulfat zeigt eine Reihe derartiger Hydrate. Existieren mehrere wasserärmere Hydrate, so entspricht jedem festen Phasenpaare also ein besonderer Gleichgewichtszustand und eine andere Dissoziationsspannung. Nach W. OSTWALD[4] muß die Maximaltension über dem wasserreichen Hydrat um so größer sein, je beständiger das bei der Verwitterung sich bildende Produkt ist. Den besonderen Fall des Strychninsulfates behandelt R. BRAUNS[5] und E. SOMMERFELDT.

Die Wasserabgabe kristallwasserhaltiger Salze bei Temperatursteigerung ist eine Dissoziationserscheinung fester Körper; die Dissoziationsspannung steigt mit der Temperatur. Bei den erwähnten Beispielen ist die Dissoziation eine stufenweise; auch die Ammoniakverbindungen der Metallchloride verhalten sich ähnlich.

Mit der Frage, wie sich die Entwässerungstemperatur eines wasserhaltigen Salzes durch isomorphe Beimengung ändert, beschäftigte sich E. SOMMERFELDT (loc. cit., p. 27). Nach ihm erniedrigt sich die Entwässerungstemperatur von $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ durch Beimengung von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; in anderen Fällen tritt Erhohung ein. (Vgl. V. ROTHMUND, Z. f. phys. Chemie XXIV, 765, 1897.)

Wenig Interesse haben hier für uns Hydrate, wie die des Chlorcalciums, die beim Schmelzen eine völlig klare Schmelze geben; diese Schmelze gibt sowohl durch Verminderung als durch Vermehrung des Wassergehaltes Lösungen die für Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes gesättigt sind.

---

[1] Vergl. W. NERNST, Theoret. Chem., 586; VAN'T HOFF, l. c. I, 58. — [2] Z. f. phys. Chem. VII, 242, 1891. — [3] VAN'T HOFF, l. c. 51. — [4] Grundriss der allgem. Chem., 3. Aufl., 1899, p. 351; VAN'T HOFF, l. c., 54. — [5] Optische Anomalien, 1891, 315. — [6] VAN'T HOFF, l. c. p. 62.

Molekularhypothetische Meinungen über Kristallwasser äußert L. SOHNCKE.[1]
meint, daß ein chemisches Molekül (Salz-Kristallwasser) nicht nachweisbar ist. dem kristallisierten Salz seien nur Bausteine zweierlei Art, wasserfreies Salz l Wasser, vorhanden; durch Temperaturerhöhung müsse der Kristall in die zusammensetzenden Moleküle zerfallen. Es seien aber teils Wassermoleküle, s wasserfreie Salzmoleküle, die unregelmäßig durcheinander bewegt seien, also ı Zustand einer Flüssigkeit besässen, die Salz gelöst enthält. (Vergl. die Ansicht GROTHS im Nachtrag.)

A. E. TUTTON[2] bestreitet die chemische Bindung der Kristallwassermoleküle, : Annahme der Bildung molekularer chemischer Verbindungen wäre nach ihm erflüssig; er sagt »Doppelsalze sind ineinandergestellte Raumgitter der Komnenten,« was O. LEHMANN[3] zu der Frage veranlaßt, wo denn die Grenze solcher istallwasserverbindungen zu den Mischkristallen liege.

Gehen wir nun über zu der zweiten Art wasserhaltiger kristallisierter örper.

1899 machte F. RINNE[4] auf die Unterschiede zwischen dem Kristallwasser n Hydraten von $BaCl_2$, $CuSO_4$ und dem der Zeolithe aufmerksam. Sowohl i Desmin wie bei Heulandit entsprechen den allmählichen Änderungen im ristallwassergehalt allmähliche mit ersteren gesetzmäßig verknüpfte Änderungen ι optischen Verhalten. Bei Heulandit und Desmin bildet sich, wie die Versuche igen, bei jeder Temperatur ein Gleichgewichtszustand heraus und können die ewichtsverluste an Wasser alle möglichen Größen betragen, je nach den wechselnden ıßeren Verhältnissen, d. h. je nach Druck und Temperatur. Siedepunkte wie i den Hydraten fehlen.

Auch E. SOMMERFELDT[5] unterscheidet zwei Arten von wasserhaltigen Körpern ie F. RINNE: »Entweder durchschreitet die Ausgangssubstanz bei der Entwässerung ı festen Aggregatzustand ausschließlich solche Phasen, welche dem chemischen rundgesetze der einfachen und multiplen Proportionen gehorchen, so daß jede erselben ein kleinzahliges Multiplum eines Grammoleküls Wasser pro Grammolekül Anhydrid enthält, oder aber die Ausgangssubstanz durchläuft unendlich ele Phasen, die im allgemeinen keine einfache Rationalzahl für die Menge der it einem Grammolekül Anhydrid vereinigten Grammoleküle Wasser ergeben.«

E. SOMMERFELDT teilt daher die kristallisierten Hydratmineralien ein in:

1. Kristallisierte Hydrate, welche einer bis zu vollständiger Entwässerung rtschreitenden kontinuierlichen Wasserabgabe unter steter Beibehaltung ihrer omogenität fähig sind (Zeolithe);

2. Hydrate mit Umwandlungspunkt, welche nur eine diskontinuierliche Reihe ster Entwässerungsprodukte liefern;

3. Hydrate, welche einer kontinuierlichen Wasserabgabe für ein bestimmtes ntwässerungsintervall fähig sind, ohne jedoch ihre Homogenität bis zur völligen ntwässerung beizubehalten.

Außerdem kommen dazu die amorphen wasserhaltigen Mineralien.

Unter den Hydraten interessiert den Mineralogen besonders der Gips, elcher als Typus der Hydrate mit Umwandlungspunkt unter den Mineralien elten kann, und dessen Hydrate in neuerer Zeit von H. VATER und ausführlich on J. H. VAN'T HOFF,[6] E. ARMSTRONG, W. HINRICHSEN, F. WEIGERT und G. JUST udiert wurden; das Salz $CaSO_4$ bildet zwei Hydrate, wovon eines $^1/_2\,H_2O$, das ndere (Gips) zwei Moleküle Wasser enthält. Die Gleichgewichtsbedingungen nd von letzteren Forschern festgestellt worden. Bei den Hydratisierungsstufen nd der Siedepunkt und der Schmelzpunkt in geschlossenem Gefäß, d. h. unter

[1] Z. f. Krist. **14**, 443. — [2] Z. f. Krist. **27**, 278, 1896. — [3] Flüssige Kristalle, 194. — N. J. f. Min., 1899, I, 3. — [5] Beiträge zur Kenntnis wasserhaltiger Mineralien, Habilitationsschrift, Tübingen 1902. — [6] Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 1900 und 1901, p. 570; Z. f. phys. hem. **45**, 257, 1903.

dem eigenen Dampfdruck des Systems, wichtig.[1] Bei Gips wurde der Siedepunkt zu 101,5° und der Punkt, bei welchem das Kristallwasser im zugeschmolzenen Rohr als flüssiges Wasser auftritt, mit 107,2° gefunden. Über Siedepunkte des Knpfervitriols siehe F. Rinne, N. J. f. Min. 1899, I, 11.

Hinsichtlich der Gestalt der Dampfdruckkurve (bis zur völligen Entwässerung gedacht) unterscheiden sich nach E. Sommerfeldt jene drei Typen von Hydraten, welche für ein bestimmtes Entwässerungsintervall Phasen variabler Zusammensetzung bilden, die aber einen Umwandlungspunkt außerhalb dieses Intervalls besitzen.

1. Die Dampfdruckkurve besteht aus einem einzigen, stetig gekrümmten homogenen Stücke: Hydrate, welche kontinuierlich veränderliche feste Phasen bilden (Zeolith-Typus).

2. Die Dampfdruckkurve setzt sich aus abwechselnd horizontalen und vertikalen geradlinigen Stücken zusammen:

Hydrate, die durch das Vorhandensein bestimmter Umwandlungspunkte charakterisiert sind und lediglich feste Phasen mit atomistisch einfacher prozentischer Zusammensetzung bilden (Gips-Typus).

3. Die Dampfdruckkurve setzt sich aus stetig gekrümmten und geradlinig verlaufenden Stücken zusammen, die sich in scharf ausgeprägten Knickpunkten schneiden: Hydrate, welche feste Phasen mit kontinuierlich veränderlicher Zusammensetzung für ein bestimmtes Entwässerungsintervall bilden, außerhalb derselben aber Umwandlungspunkte besitzen (Magnesiumplatincyanür-Typus).

Bei Magnesiumplatincyanür wurde gefunden, daß man Hydrate desselben von 6.2—6.8 g-Molen Wasser in Form von klaren aber homogenen Kristallen realisieren kann; die Messungen der Dampfspannungen dieser Hydrate ergaben, daß der Dampfdruck bei Wasserentziehung kontinuierlich abnimmt.[2]

Der Wassergehalt der Zeolithe. — Aus dem Genannten geht hervor, daß Zeolithe nicht mit gewöhnlichen Salzhydraten, wie Glaubersalz, Gips, Alaun, bezüglich ihres Wassergehaltes identifiziert werden können; diese Ansicht hat sich natürlich erst langsam Bahn gebrochen. Bis 1895 glaubte man allgemein, daß, wie es auch die optischen Versuche von F. Rinne bestätigten, daß die Zeolithe bei gewissen Temperaturen diskontinuierliche Änderungen sowohl in bezug auf den Wassergehalt als auch bezüglich der optischen Eigenschaften erleiden.

Interessant sind die von F. Rinne[3] beobachteten optischen Veränderungen von Desmin und Heulandit bei Behandlung mit Schwefelsäure. (Die Konzentrationen der Schwefelsäure und die Temperatur wurden leider nicht gemessen.) Unter dem Einflusse der ihn umhüllenden und ihm Wasser entziehenden starken Schwefelsäure wird der Desmin nacheinander durch Wandern der optischen Achsen viermal optisch einachsig und zwar zuerst einachsig auf $2P\bar{\infty}$ (201), dann einachsig auf $\infty P\breve{\infty}$ (010), weiterhin einachsig auf oP (001) und schließlich nochmals einachsig auf $2P\bar{\infty}$ (201), worauf die optischen Achsen in der Ebene von oP (001) noch ein Stück auseinandergehen. Zugleich sind regelmäßige Verschiebungen der optischen Elastizitätsachsen im Verlaufe dieser Umänderungen wahrzunehmen. Nach dem vierten Durchgange der optischen Achsen durch die Nulllage (optische Einachsigkeit) ist das monokline Kristallsystem in das rhombische übergeführt. Die Ursache der oben geschilderten, eigentümlichen optischen Umänderungen ist ersichtlich in dem chemischen Prozeß zu suchen, der sich unter dem Einfluß der Wasser entziehenden starken Schwefelsäure vollzieht. Bei der Entwässerung des Desmins sind die chemischen und physikalischen Verhältnisse in regelmäßiger Weise miteinander verknüpft. Eine sprunghafte Veränderung wurde hierbei weder im chemischen noch im physikalischen Verhalten beobachtet.

---

[1] E. Sommerfeldt, l. c., p. 10. — [2] G. Tammann u. von Buxhövden, Z. f. anorg. Chem. **15**, 1897, 319. Wied. Ann. d. Phys. **63**, 16, 1897. — [3] N. J. f. Min. 1897, I, 41.

Die Arbeiten von G. Friedel und F. Rinne über Zeolithe.

G. Friedel zeigte zuerst, dass Zeolithe kontinuierlich Wasser abgeben können er Beibehaltung ihrer Homogenität, die Masse von Wasser bleibt zwar konstant, ändert sich aber das Verhältnis des Wassers in Dampfphase zu dem in fester ase. G. Friedel hat die Maximaltensionen des Kristallwasserdampfes und e Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.

Die Maximaltension eines Hydrats steigt mit der Temperatur, wie Andreae und Frowein zuerst gezeigt haben.[1]

G. Friedel hat die Bindungsart des Kristallwassers der Zeolithe zu erttelu gesucht; indem er die Maximaltension des Kristallwasserdampfes ischen 154—500° C. maß, fand er, daß die Maximaltension in ihrer Abngigkeit von der Temperatur wenigstens bei Analcim keinen Knick zeigt. Rinne hat die Änderungen optisch verfolgt. Die erste Arbeit G. Friedels[2] trifft den Analcim. Analcim verliert von 100° an Wasser, das Wasser wird n Analcim wieder in feuchter Luft aufgenommen, aber nur über 100°, also i der Minimaltemperatur, bei welcher der Wasserverlust beginnt; unter dieser emperatur findet kein Austausch des im Zeolith enthaltenen Wassers und desnigen der Luft statt. G. Friedel wendet sich gegen die Ansicht,[3] es gebe eierlei Wasser in den Zeolithen, nämlich solches, welches ohne Zerstörung des istallmoleküls ausgetrieben werden kann, und solches, welches die Zerstörung sselben mitbringt, wenn es verjagt wird. Das Wasser spielt in den Zeolithen ne andere Rolle als in den gewöhnlichen Salzen. Die Dissoziationsspannung ingt von der im Kontakt mit Luft befindlichen Oberfläche ab, also von der berflächenenergie und ist daher für feines Pulver und für grobe Bruchstücke rschieden. Das Wasser kann, ohne das Kristallmolekül zu zerstören, verjagt erden, es tritt nicht in das chemische Molekül ein, sondern imprägniert as Kristallmolekül wie einen Schwamm. Erhitzt man Chabasite auf 500° ad läßt man sie im Exsikator abkühlen, so verändert sich der Kristall kaum erklich. Wenn man auf den erkalteten Kristall etwas kaltes Wasser gießt, so ekrepitiert er mit großer Vehemenz und wird zu Staub reduziert, wobei Wärme ntwickelt wird. In feuchter Luft nimmt er sein Wasser wieder auf. Die Wasserufnahme der entwässerten Zeotithe beginnt bei 100°, also bei jener Temperatur, ei welcher bei Erhitzung der wasserhaltigen Verbindung die Wasserabgabe anfängt.

Aber ebenso wie Wasser, wenn auch nicht mit derselben Leichtigkeit, können eolithe, welche ihr Wasser abgegeben haben, wieder über 100° Ammoniak, lkohol, Wasserstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Chlorsilicium und auch ärbemittel aufnehmen. Auch atmosphärische Luft kann absorbiert werden. Ein habasit nahm das 14 fache seines Volumens Luft auf. Zeolithe, deren Wasser etrieben worden war, nahmen irgend eine farbige Lösung (z. B. Anilinfarbe) vollommen auf, ohne ihre Kristallisation und Doppelbrechung zu verändern. Polyroismus trat dabei nicht auf. Durch längeres Waschen mit Wasser verschwindet e Färbung. Analcim nimmt aber die Färbung erst beim Kochen an, bei geöhnlicher Temperatur nicht. Waschen mit kaltem Wasser entfernt das Färbeittel nicht, dagegen wird Analcim wieder farblos bei Behandlung mit kochendem 'asser. Nach G. Friedel treten derartige Veränderungen immer von 100° an n. Färbungsversuche machten auch A. Lagorio und P. Gaubert.[4]

Eine Zeolithplatte verhält sich gegenüber Lösungen wie eine semipermeable 'and.

In trockener Luft bei steigender Temperatur erhitzt, verliert Analcim allählich sein Wasser. Aus den Untersuchungen G. Friedels[5] an Analcim[6] geht

[1] Die thermodynamische Ableitung siehe bei J. H. van't Hoff, l. c., I., p. 53. — [2] Bull. c. min. 19, 14, 94, 1896 — [3] M. Lepierre, Bull soc. chim. 1896. — [4] Bull. soc. min. 36, 03, 178. — [5] Bull. soc. min. 1896, 19, 1898, 21 und 1899, 22. — [6] Die Literatur über alcim siehe bei C. Klein, N. J. f. Min., Beil. Bd. XI, 1897, 491.

hervor, daß der Wassergehalt für eine bestimmte Temperatur des Mineral der Spannung des Wasserdampfes der umgebenden Luft abhängt, daß ab Größe der Kristallbruchstücke doch von gewissem Einfluß ist. Das Gleichg wird um so rascher erreicht, je höher die Temperatur war. Nennt man Temperatur, bis zu welcher der Zeolith erhitzt wurde, *t* die Sättigungstemp der feuchten Luft an Wasser in dem Apparat, *h* die Maximaltension des K wasserdampfes in Millimeter Quecksilber, sofern sich der Wasserdampf mi Analcim im Gleichgewicht befindet, so erhält man für den Wasserverlust Gewichtsprozenten:

T	*t*	*h*	*P*
154°	11,7—11,8°	10,2—10,3 mm	0,71
171°	11,2°	9,9 mm	1,28
224°	12,0°	10,4 „	3,49
276—277°	13,3°	11,3 „	5,50
340°	14,0°	11,9 „	7,28
380°	14,0°	11,9 „	7,81
435°	14,6°	12,4 „	8,08
501°	14,8°	12,5 „	8,17

Natürlicher Analcim enthält bei 20° 8,23 Prozent Wasser.

Die Gleichgewichte werden bei niederen Temperaturen viel langsam bei höheren erreicht. Bei grö Pulver von 2—3 mm Durchr oder bei polierten Kristallp erfolgt der Wasserverlust sehr sam, bei 300° nähert sicl Geschwindigkeit der des Pulvers; erst wenn sich die grö Stücke wieder mit Wasser gesättigt haben, verhalten si wie feines Pulver, wahrsche wegen der zahlreichen Sprünge.

Der Analcim vermindert Volumen, wenn Wasser ent wird; die relative Kontrakti nach Verlust von 3,6 % W nur 0,50 % des ursprüngl Volumens, bei 8,02 % W verlust steigt sie bis 2,15 % Kontraktion nimmt aber vollkommener Verdrängung Wassers noch zu, bei hö Temperatur (eine Angabe leider) war sie 14,3 %.

Bei Wasserverlust wird cim stärker doppelbrechend, isotrop zu werden, wenn er kommen mit Wasser gesättig Der Dissoziationsvorgang ist G. Friedel der eines ho genen Systems, es gibt partieller Austreibung des Wa

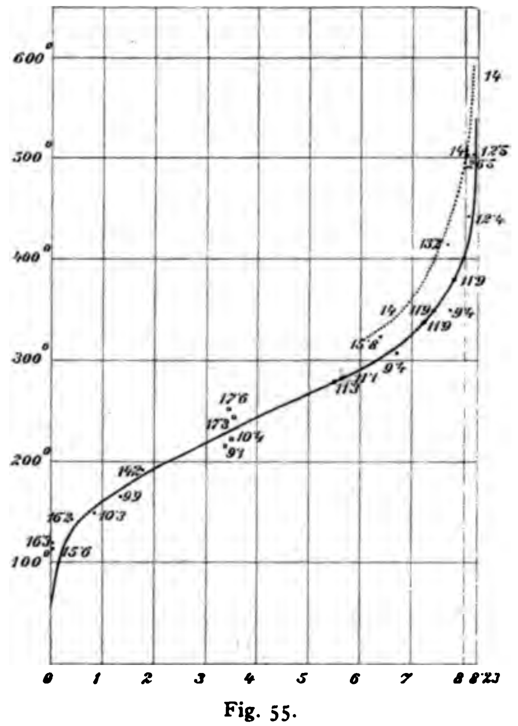


Fig. 55.

Abhängigkeit des Wasserverlustes von der Temperatur bei Analcim (nach G. Friedel).

Die punktierte Linie bezieht sich auf die äußere Tension von 14 mm und auf grobes Pulver; bei der durchgezogenen Kurve handelt es sich um feines Pulver mit einer Tension von 10,9 mm.

Der Wasserverlust ist in Prozenten ausgedrückt.

ne unzersetzten Partikeln neben zersetzten, wie bei der Dissoziation des kiumkarbonats, sondern man hat eine homogene Masse, welche in jedem chen gleichviel weniger Wasser enthält als früher. Ähnlich sind die Vernisse bei Chabasit und Natrolith.

Diese Untersuchungen wurden von F. RINNE fortgesetzt[1] und namentlich rch optische Studien ergänzt, sowie Chabasit mit Schwefelkohlenstoff, Alkohol, hlensäure, Chloroform, Benzol untersucht.

Zwischen Chabasit mit Kristallwasser und solchem mit CS_2 herrscht große nlichkeit und man wird die Auffassung, welche man bezüglich des Wasserhaltes beim Chabasit gewinnt, wohl auf den Gehalt an CS_2 und ähnlichen offen übertragen können.

Ferner konstatierte F. RINNE, daß in wasserdampfreicher Luft der Wasserrlust zirka die Hälfte des Verlustes betrug als in trockener Luft. Er sieht s Verhältnis des Kristallwassers zum Salz als das einer festen Lösung an, deren ränderlicher Siedepunkt nicht zur Beobachtung gelangt, er faßt aber die Additionsodukte von Silikat und Wasser als feste Lösung, nicht als Adsorption auf, d zwar muß wegen der optischen Änderung die Verknüpfung von Silikaten und asser also mit einer Lösung oder einer Verbindung verknüpft sein.[2] Dieser Anht widerspricht E. SOMMERFELDT[3] mit Hinweis auf die Arbeiten von W. HEINTZ.[4]

Es muß betont werden, daß, wie auch schon aus früheren Versuchen hergeht, und auch aus denen von G. FRIEDEL, durchaus nicht alle Zeolithe dem physikalisch-chemisch definierten Typus, welcher als Zeolithtypus aufstellt wurde, gehören, da einzelne in ihrer Entwässerungskurve eine Diskonuität zeigen, z. B. Laumontit; bei Heulandit, Mesotyp dagegen sind die Verltnisse wie bei Analcim.

Versuche Tammanns an Zeolithen.[5]

Das Verfahren ist das von J. M. VAN BEMMELEN[6] benützte. In kleinen laseimerchen wurden die Substanzen an den Stöpseln von gut verschließenden laschen über Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration aufgehängt und b und zu gewogen. Die Flaschen wurden in einem mit Filz ausgeschlagenen asten bei möglichst konstanter Temperatur zwischen 18—20° verwahrt.

Die verschiedenen Mengen von Wasser, welche beim Glühen von Zeolithen efunden wurden, und die stark schwanken, rühren davon her, daß die verschiedenen nalytiker nicht darauf geachtet haben, ihr Material mit Wasserdampf zu sättigen, ondern dasselbe, nachdem es mit Wasserdampf von zufälliger und sehr verchiedener Spannung ins Gleichgewicht gekommen war, analysiert haben.[7]

Um den erwähnten Fehler bei der Wasserbestimmung zu vermeiden, hat . TAMMANN die Wasserbestimmung durch Glühen des mit H_2O-Dampf ins leichgewicht gekommenen Minerals ausgeführt. Da der Wassergehalt der unterchten Hydrate von dem der Atmosphäre abhängt, so muß dafür gesorgt werden, aß das Ausgangsmaterial einen bestimmten und einheitlichen Wassergehalt erhält, evor man zu den eigentlichen Versuchen schreitet; zu diesem Zwecke wurde es —14 Tage über 1 prozentiger Schwefelsäure verwahrt.

Was die Form der Dampfspannungskurven anbelangt, so scheint die Tension bei den anfänglichen Wasserverlusten etwas langsamer abzunehmen als bei den folgenden. Bei weiteren Wasserverlusten wird die Abnahme der Dampfspannungen wieder geringer. Die Dampfspannungskurven von Gmelinit, Phakolith, Chabasit sind verschieden, was auf Polymorphie deutet.[8] Beim Trocknen ändert sich

---

[1] N. J. f. Min. 1897, II, 30. — [2] l. c., 1897, II, 28 u. 1899, I. — [3] l. c., p. 15. — [4] Ann. Chem. **17**, 227. — [5] Z. f. phys. Chem. XXVII, 1897, 325. — [6] Z. f. anorg. Chem. **13**, 1896, 233. — [7] G. TAMMANN, Z. f. phys. Chem. XXVII, p. 327. — [8] Dazu bemerkt R. BRAUNS (N. J. f. Min. 1900, I, 335), daß vielleicht auch Chabasite von verschiedenen Fundorten sich so verhalten könnten.

bei den Zeolithen (ebenso wie bei Holz, Eiweiß, Ackererde) der Wass kontinuierlich mit der Temperatur. (Fig. 56.)

Bei Okenit scheint die Änderung des Druckes p mit dem Wasserg also die Größe $\frac{dp}{dn}$ ein Maximum zu besitzen; es wäre möglich, daß sich Dampfspannungskurve ein Knick findet.

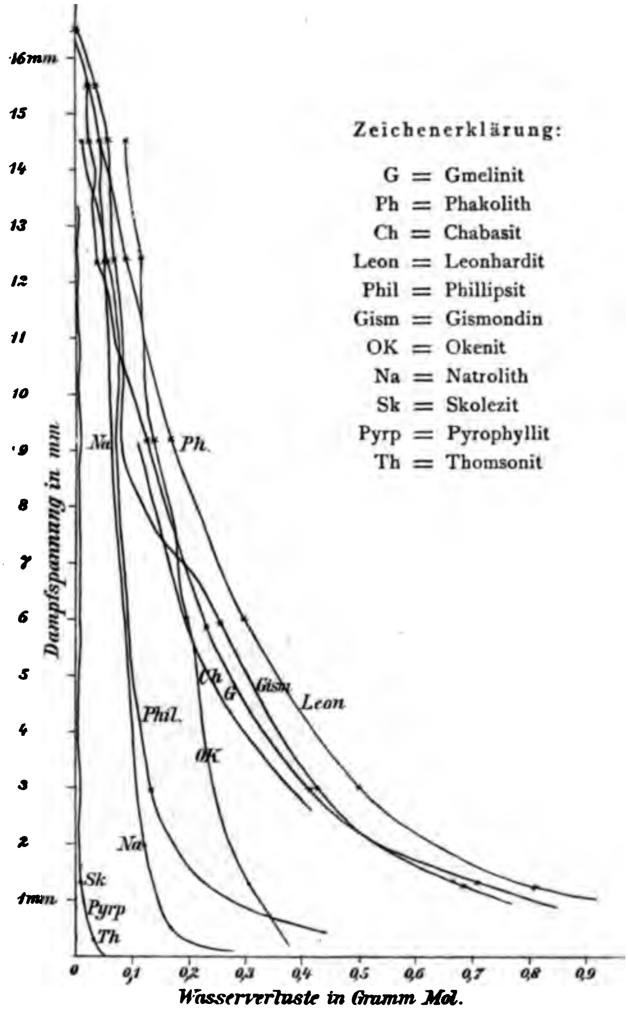


Fig. 56.

Bei allen Sut (außer Zeolithen noch untersucht Halbopal, Pechst sich ergeben, daß Wasserdampf der aufgefü Stoffe kontinu mit der Zusa setzung änder Dampfdrucken bi scheint die Wa ziehung bei den Z umkehrbar zu sei aber eine größe ziehung von Wass gefunden hat, der Dampfdruck 1 mm sinkt, so st bei der Wasserau beim früheren nicht mehr d sondern ein k Wassergehalt ein; halten sich hie Zeolithe entgege wie das Gel der säure nach den suchungen von J. Bemmelen.[1]

Aus den A von G. Friedel, F G. Tammann u. hervor, daß die Z (wie auch einige Körper: G. Wyrc Oxalate, Magnes tincyanür, Strychni nach teilweiser En rung stets wieder mogene Phasen darstellen und nicht inhomogene Gemenge eines ursprün Hydrats mit einer um eine einfache Molekülzahl an Wasser ärmeren St

Versuche von E. Sommerfeldt.

Nach E. Sommerfeldt[2] gibt es zur Untersuchung der Frage, ob bei Ze feste Lösungen oder Adsorptionen vorliegen, bessere Kriterien als die op

[1] l. c., p. 233. — [2] l. c., p. 18.

Erscheinungen, nämlich die Wärmetönung, welche mit der Wasseraufnahme eines entwässerten Zeolithes verbunden ist. Er stellt die Frage, ob bei der Wasseraufnahme die anfangs aufgenommenen Wasserquantitäten andere Wärmetönungen U liefern als die zum Schluß aufgenommenen. (Vergl. auch die Betrachtungen G. FRIEDELS, l. c., **21**, 19.)

Relation zwischen Bindungswärme und Dampfspannung.

Indem E. SOMMERFELDT das Gesetz von CH. HENRY und den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik[1] auf Zeolithe anwendet, geht er von der Formel aus:

$$U = -R T^2 \frac{d\left(ln \frac{c'}{c}\right)}{d T}, \qquad \text{(I.)}$$

(wobei die Konzentrationen des Wassers in der festen und in der Dampfphase c' und c sind), woraus er durch Integration und Einsetzen der gewöhnlichen Logarithmen anstatt der natürlichen zu einer zweiten Formel kommt, in welcher mindestens bei zwei Temperaturen die sich wie $c_1 : c_2$ verhaltenden Maximaltensionen des Wasserdampfes und die in der Volumeinheit okkludierten Wassermengen, die sich wie $c'_2 : c'_1$ verhalten, bekannt sind und so die Bindungswärme bestimmt werden kann. Aus der Umrechnung kommt er zu der Formel:

$$U = +4{,}584 \log. \left(\frac{c'_1 \cdot c_2}{c_1 \cdot c'_2}\right) \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \text{ cal.} \qquad \text{(II.)}$$

Diese Formel gestattet festzustellen, ob die gewöhnlichen Gesetze der Thermodynamik anwendbar sind auf Zeolithe; wenn nämlich die Dampfspannungen, die okkludierten Wassermengen c' und die Bindungswärmen U der Formel II genügen, so sind die Zeolithe als feste Lösungen zu betrachten.

E. SOMMERFELDT hat nun die bei der Wasseraufnahme des Analcim erfolgende Wärmetönung U kalorimetrisch bestimmt. Es ergaben sich bei drei Versuchen die Resultate 1520, 1710, 1635 cal. für die Bindungswärme von 1 Molekul H_2O, also im Mittel 1622 cal.

Aus den Gewichtsprozenten Wasser, welche ein auf die Temperatur t^0 erwärmter Analcim (bei 20° C.) verliert, wofern er sich im Gleichgewicht mit Wasserdampf befindet, dessen Maximaltensionen nach den Bestimmungen von G. FRIEDEL angenommen wurden, läßt sich zum Vergleich in der angeführten Formel die Wärmetönung U berechnen, und zwar ergibt sich der Wert $U = 8530$ cal. Demnach ergibt sich für beide Zahlen die sehr bedeutende Differenz, welche zeigt, daß die betreffende Formel (II) nicht anwendbar ist, und daraus folgert E. SOMMERFELDT, daß es sich bei den Zeolithen nicht um feste Lösungen von Wasser im Silikat sondern um Adsorptionen handelt.

A. JOHNSEN[2] meint, daß die Wasserabgabe nicht prinzipiell von derjenigen der normalen Hydrate verschieden sei, sondern nur auf zwei Struktureigentümlichkeiten zurückzuführen sei: »1. daß das Netz der Silikatmoleküle den H_2O-Molekülen freien Durchgang gestattet; 2. daß jenes bei Wasserverlust als ganzes in dasjenige des Anhydrids homogen übergeht, während die gewöhnlichen Hydrate bei Wasserverlust einen Einsturz des Kristallgebäudes und eine aggregatförmige Orientierung der Salzmoleküle in die abweichende Anhydridstruktur erfahren.«

O. BÜTSCHLI vergleicht die Zeolithe mit dem Tabaschir, es liegt eine äußerst feinwabige Struktur vor [Untersuchungen über Strukturen 1898, S. 382 und Verhandl. d. Naturhist.-med. Vereins Heidelberg, N. F. VI, 287 (1900)]; er ist der Ansicht, daß man hier nicht von Kristall-Alkohol u. dergl. reden darf.

1 Vergl. W. NERNST, Theoret. Chem., 4. Aufl., p. 118. — 2 N. J. f. Min. 1903, II, p. 134.

Wir wissen also, daß die Zeolithe und ähnliche Körper, wenn sie teilw entwässert sind, wiederum homogene Phasen darstellen und daß sie nicht, früher angenommen, inhomogene Gemenge eines ursprünglichen Hydrats mit (um einige Wassermoleküle wasserärmeren Substanz sind.

Trotzdem sind die Ansichten noch keineswegs geklärt. G. BODLÄNDER die Zeolithe für Adsorptionen, F. RINNE meint, daß das Wasser den Zeolith gl(mäßig durchdringe, E. SOMMERFELDT hält sie wie ich für Adsorptionen,[1] eben erwähnt.

Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure auf Zeolithe.

Nach F. RINNE entzieht stärkste konzentrierte Schwefelsäure in der K dem Heulandit zwei Moleküle Wasser, wobei weitgehende optische Veränderur mit Hilfe des polarisierten Lichts sich beobachten lassen. Bis auf den Ve der zwei Moleküle Wasser bleibt das Mineral unter der Einwirkung der Säure seinem chemischen Bestand unberührt. Verdünnte Schwefelsäure oder auch S säure wirken weit energischer ein und zerlegen den Heulandit in der Art, (sich außer Sulfaten bezw. Chloriden wasserhaltige Kieselsäure abscheidet, die n dann durch Glühen in eine physikalisch besondere Art von SiO_2 überführen kar

Die durch das Zersetzen des Desmins wie des Heulandits gewonnene wass haltige Kieselsäure ist wie die aus Heulandit hergestellte sehr schwach dopp brechend aber in durchaus kristallisiertem Zustande, wobei die eigentümli(Struktur des Desmins in dem Produkt gewissermaßen erwacht, wie dies auch der Zersetzung des Heulandits beobachtet wurde. Bemerkenswert ist, daß aus Heulandit und aus Desmin hergestellten Kieselsäuren SiO_2 in ihren optiscl Eigenschaften voneinander abweichen.

Bei der Behandlung[3] von Spaltblättchen oder Platten von Natrolith, Analc Heulandit, Desmin, Brewsterit, Harmotom mit Salzsäure ergab sich, daß den beiden ersten die Kieselsäure keine bestimmte Form zeigt; sie ist kolloi nach F. RINNE; die anderen dagegen lieferten unter Erhaltung der Kristallf(Kieselsäure, der man auf Grund der beobachteten optischen Verhältnisse ges mäßige Richtungsunterschiede zuschreiben muß, es entstehen Pseudomorpho von SiO_2 nach diesen Zeolithen. Die Beobachtung F. RINNES, daß die nämli Substanz SiO_2 verschiedene physikalische Eigenschaften aufweist, je nach il Herstellung aus verschiedenen Körpern (Zeolithen), dürfte wohl auf Verschied heit der Kieselsäuren zurückzuführen sein, vielleicht auch auf sehr geringe R(von Zeolith-Silikat.[4]

Konstitution der Zeolithe.

G. TSCHERMAK[5] machte auf die Tatsache aufmerksam, daß man die For der Zeolithe zerlegen kann in zwei getrennte Verbindungen, von denen die e meist einem triklinen Feldspat resp. dem Nephelin entspricht, während die zw der Ortho- oder Metakieselsäure entspricht.

Durch von mir ausgeführte Versuche[6] erhielt diese Ansicht eine Stütze, da der Umschmelzung der Zeolithe tatsächlich jene erste Molekularverbindung entst

Schmilzt man Zeolithe, so erhält man Feldspate resp. Nephelin. Die l schmelzung des Natrolithes gibt Nephelin, die des Apophyllits hexagonales CaS Chabasit gibt Anorthit, Heulandit einen Pyroxen, während Analcim nur eine gla Schmelze gibt.[7] Es möge auch auf die Versuche J. LEMBERGS hingewi(

---

[1] Siehe A. JOHNSEN, N. J. f. Min. 1903, II, 132. — [2] N. J. f. Min. 1897, I, 41 [3] F. RINNE, Centralbl. f. Min. etc. 1901, 600. — [4] Vergl. auch F. RINNE, Centralbl. f. Min. 1 594. — [5] Mineralogie III. Aufl., 495. — [6] N. J. f. Min. 1890, I, 118. — [7] Hier muß ich noch (kürzlich von mir ausgeführten Versuch erwähnen. Es wurde Analcim geschmolzen, langsam gekühlt und mit Leucit geimpft, in der Erwartung, einen Natron-Leucit $NaAlSi_2O_6$ zu erh: Der Versuch verlief resultatlos.

den, aus Feldspaten, Nephelin, Leucit Zeolithe zu bilden und umgekehrt (vergl. 01); ferner auf den Versuch G. FRIEDELS, Zeolithe mit gelatinöser Kieselsäure durchtränken oder, wie G. FRIEDEL (l. c. 22, 17) meint, in den Zeolithen adbierte »zeolithische Kieselsäure« festzuhalten. Beim Chabasit, welcher wechselnde gen von Kieselsäure enthält, wäre das denkbar, jedenfalls ist die Ansicht STRENGS als isomorphe Mischkristalle von zwei Hydraten nicht möglich.

Es tritt die Frage auf, ob jene von G. TSCHERMAK und mir vertretene Ancht noch aufrecht erhalten werden kann, nämlich daß in den Zeolithen ein gioklas resp. Nephelin oder ein Kalkaugit und Kieselsäure enthalten sei und dies mit den Versuchen G. FRIEDELS und G. TAMMANNS noch vereinbar ist. halte dies jedoch für möglich, da aus den Versuchen G. TAMMANNS hervort, daß auch Opal ein analoges Verhalten wie die Zeolithe hat; es kann o die Eigenschaft des Zeolithnetzes den Wassermolekülen (resp. den Molekülen n Alkohol, CS_2 etc.) freien Durchgang zu gestatten, der Kieselsäure eigen sein, e mit jenen Feldspatkernen molekular gebunden ist.

Diesbezüglich wären weitere Versuche anzustellen, ob die amorphe Kieselsäure stande ist, Wassermoleküle (resp. solche Moleküle von Alkohol, CS_2 etc.) in nlicher Weise, wie es die Zeolithe tun, zu binden. Ebenso wären meine Verche fortzusetzen, ob der Feldspatkern Kieselsäurehydrate aufnehmen kann.

Zur Klärung der Frage wäre auch der Versuch zu machen, ob auch stark hitzte Zeolithe noch imstande sind, Wasser wieder aufzunehmen. Geschmolzene eolithe haben bei 1 Atm. Druck diese Eigenschaft nicht mehr, wohl aber bis 00° erhitzte. Die Versuche von F. W. CLARKE und G. STEIGER,[1] bei welchen ie Einwirkung von NH_4Cl-Lösung auf Zeolithe erprobt wurde, zeigen, daß ein eil des SiO_2 bei Zeolithen lockerer gebunden ist als der Rest, was für obige nsicht sprechen würde. Weitere Untersuchungen sind jedenfalls zur Klärung er Frage nötig. Die sehr wichtigen Untersuchungen G. TSCHERMAKS über die ieselsäuren[2] dürften auch hier von Belang sein.

Untersuchungen G. TSCHERMAKS über die Kieselsäuren. Die Silikate erden nach dieser Methode mit HCl zersetzt und die abgeschiedene Kieselure eingetrocknet und Tag für Tag gewogen, wobei in der ersten Zeit eine rtlaufende Gewichtsverminderung beobachtet wird, die dem Entweichen des echanisch gebundenen Wassers entspricht. Die Kurve, welche man erhält, wenn an horizontal die Zeit, vertikal die Gewichte der Kieselsäure aufträgt, fällt steil bis zu einem Wendepunkt, von welchem an die Substanz sich allmählich in ne höher zusammengesetzte Säure verwandelt, dann bis zu einem zweiten Wendeunkt verläuft, der wiederum einer bestimmten Zusammensetzung entspricht. Der eil fallende erste Teil ist die Entwässerungskurve, worauf die langsamer fallende mwandlungskurve folgt. Die aus $SiCl_4$ oder aus Olivin abgeschiedene Säure at beim ersten Wendepunkt die Zusammensetzung H_4SiO_4, jene aus Anorthit nd Wollastonit abgeschiedene ist H_2SiO_3.

Wasserhaltige amorphe Mineralien.

Fast alle amorphen Mineralkörper sind wasserhaltig; während uns die läser, welche durch mehr oder minder rasche Abkühlung von geschmolzenen lineralien erhalten werden, labile Modifikationen darstellen, die von selbst allählich durch Entglasung in die stabilere kristalline Modifikation übergehen, aben eher manche wasserhaltige kristalline Mineralkörper die Tendenz, sich in norphe umzuwandeln, und die in der Natur vorkommenden amorphen Körper nd zumeist solche Umwandlungsprodukte. W. C. BRÖGGER[3] hat für viele kristalli-

---

1 Americ. Journ. 1900. Geol. Surv. 1902, 207. — 2 Ber. d. Wiener Akademie 1903, 2, Aprilheft. — 3 Z. f. Krist. 16, 1890; vergl. R. BRAUNS, N. J. f. Min., Beil. Bd. 5, 275.

sierte Mineralien die Umwandlung durch wässerige Lösungen in amorphe Kö unter Wasseraufnahme nachgewiesen.

Die amorphen Körper, z. B. der Gel der Kieselsäure, den J. M. v. Bemmelen[1] untersuchte, verhalten sich anders wie kristallisierte Hydrate; es sich unvollständiges Gleichgewicht, der Dampfdruck ändert sich kontinui mit dem Wassergehalt des Gels. Nach G. Tammann[2] wird man bei allen amorp Stoffen eine kontinuierliche Abhängigkeit der Dampfspannung von dem Was gehalte finden.

Wasserfreie Mineralien sind also im kristallinen Zustande stabiler als amorp bei einzelnen wasserhaltigen scheint zum Teil der amorphe Zustand der stabile werden dieselben erhitzt, so verlieren sie ihr Wasser und können in den stabile kristallinen Zustand übergehen, wie dies W. Petersson am Gadolinit nachwie

Der Opal ist, wie früher erwähnt, einer der typischsten amorphen wass haltigen Körper, er bildet eine feste Phase variabler Zusammensetzung. E. Somm feldt[4] hat nun die Frage gestellt, ob Opal als feste Lösung oder als Adsorpti zu betrachten sei. Er schließt aus mikroskopischen Beobachtungen von H. Behre und aus Diffusionsversuchen an Opal, daß das Wasser adsorptionsartig gebunde sei. Der Opal befriedigt ebensowenig wie Analcim die thermodynamische Form (p. 177), welche E. Sommerfeldt als Unterscheidungskriterium zwischen feste Lösungen und Adsorptionen aufstellt. (Über Wasserverluste beim Erhitzen vo Opal siehe G. d'Acchiardi.[5])

Kapitel XVIII.

Wässerige Lösungen.

Wenn ein fester Körper in Berührung mit einer Flüssigkeit gerät, so finde an der Grenzfläche beider Änderungen der Oberflächenenergie statt;[6] findet, wie das zumeist der Fall ist, Benetzung statt, so löst sich der feste Körper in der Flüssigkeit auf, falls letztere nicht an ersterem gesättigt ist. Man kann jeden Stoff in jeder Flüssigkeit wenigstens in Spuren als löslich betrachten; bei Mineralien mag das paradox klingen, ist aber doch richtig, da Versuche, die bei erhöhter Temperatur und durch lange Zeiträume (namentlich unter Schütteln) gemacht wurden, ergeben haben, daß auch die Mineralien in reinem Wasser und noch mehr in solchem mit Zusätzen, in kohlensäurehaltigem und salzhaltigem Wasser löslich sind, wenn auch in minimalen Mengen. Schon die alkalische Reaktion vieler »unlöslicher« Mineralien beweist deren Löslichkeit in Wasser.[7]

Überall zirkulieren in unserer Erdkruste verdünnte Lösungen verschiedener Zusammensetzung, so daß man behaupten kann, daß für jedes Mineral eine Lösung existiert, welche imstande ist, es umzuwandeln. In tieferen Schichten haben wir höhere Temperatur und höheren Druck, welche, namentlich die erstere, die Löslichkeit und die Reaktionen beschleunigen; es wird kaum ein Mineral geben, welches dem lösenden Einflusse nicht nachgeben würde. Nach Austausch der Bestandteile wird für eine bestimmte Temperatur Gleichgewicht hergestellt werden. Wenn jedoch die Lösungen Änderungen erfahren, wenn Druck und Temperatur

---

1 Z. f. anorg. Chem. **13**, 1896, 233 und **18**, 98; siehe auch Bütschli l. c. — 2 Z. f. physik. Chem. XXVII, 1897, p. 335. — 3 Geol. Fören. Stockholm 1890, 275. — 4 l. c., p. 38. — 5 Atti Soc. Tosc. Sc. nat. Pisa 1899, 114. — 6 Vergl. G. Quincke, Pogg. Ann. **139**, 67; Winkelmanns Handb. d. Physik I, 473. — 7 Siehe darüber A. Kenngotts, meine, E. W. Hoffmanns Versuche. Vergl. auch die Versuche von F. Kohlrausch u. G. Rose, Z. f. physik. Chem. **12**, 234 (1893); A. F. Holleman, ebenda **12**, 125 (1893); F. Kohlrausch und Dolezalek, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. **41**, 1018 (1901); W. Boettger, Z. f. physik. Chem. **46**, 521 (1903). C. Doelter, Min.-petr. Mitt. 11, 1890.

h ändern, so tritt ein labiler Zustand ein, es erfolgt neuerdings Lösung oder sscheidung.

Gleichgewicht zwischen Lösung und festem Körper tritt nach molekular-pothetischer Vorstellung im allgemeinen dann ein, wenn die Expansionskraft der h lösenden Moleküle dem osmotischen Druck der gelösten Moleküle gleich ; den osmotischen Druck der gesättigten Lösung nennt man die Lösungstension s betreffenden löslichen Stoffes. Das Gleichgewicht zwischen Lösungen und sten Stoffen ist so zu behandeln, wie das zwischen Gasphase und festem Körper.

Wichtig für uns ist der osmotische Druck, welcher indirekt durch irgend einen versiblen Trennungsvorgang von Lösungsmittel und gelöstem Stoff gemessen rden kann, z. B.: 1. durch Verdampfung, 2. durch auswählende Löslichkeit, 3. durch skristallisieren. Man erhält Lösungen gleichen osmotischen Druckes, wenn man einem Lösungsmittel äquimolekulare Mengen der verschiedenen Substanzen zur flösung bringt. Ein Eingehen auf diesen Gegenstand kann jedoch hier nicht iter erfolgen und sei auf die Lehrbücher der physikalischen Chemie verwiesen.[1]

Ein fester Körper wird von der Flüssigkeit so lange gelöst, bis das Gleich-wicht mit dieser hergestellt ist; dieses ändert sich, da nach der Phasenregel i zwei Bestandteilen und zwei Phasen (hier feste und flüssige) zwei Freiheiten rhanden sind, mit Druck und Temperatur. Der Einfluß des Druckes ist meist n geringer gegenüber dem der Temperatur (Kap. XXI). Die festen Körper igen begrenzte Löslichkeit, deren Betrag sehr verschieden ist.

Ähnliche Stoffe lösen sich am meisten gegenseitig, daher wasser-altige Salze in Wasser löslicher sind als die entsprechenden wasserfreien Ver-indungen (Gips und Anhydrit, Plagioklase und Zeolithe).

Im Meerwasser, in den Binnenwässern, den Quellen und den sog. Mineral-ässern haben wir es mit verdünnten Lösungen zu tun. Viele Mineralsalze sind us solchen enstanden, auch die Erzgänge verdanken wohl zum größten Teile re Entstehung den Absätzen aus verdünnten Lösungen. Die Gesetze der ver-ünnten Lösungen haben auf diese gelösten Mineralsalze Geltung, jedoch ist isher eine Anwendung jener auf diese Bildungen selten versucht worden.

Die näheren Verhältnisse werden durch die Gleichgewichtslehre und die hasenregel gegeben, doch sind bisher nur bei wenigen Beispielen (ozeanische alzablagerungen, Anhydrit)[2] die näheren Gleichgewichtsbedingungen natürlicher ösungen erforscht worden. Wichtig ist aber, zu bemerken, daß in den natür-chen Gewässern, welche zumeist äußerst verdünnte sind, der Zerfall in Ionen in weitgehender sein wird, da bekanntlich der Satz gilt, daß das Salz um so ollständiger in seine Ionen zerfallen ist, je verdünnter die Lösung ist.[3]

Wenn durch ein Lösungsmittel ein bestehendes Mineral in Lösung über-egangen ist, so kann es nun in der Lösung auf das Lösungsmittel einwirken nd neue Verbindungen bilden. Man hat dies auch benützt, um künstliche Mine-alien darzustellen, indem man Mineralien mit Lösungen behandelt, z. B. erhält an aus dem kohlensauren Kalk durch Metallchloride die entsprechenden Kar-onate, aus Bleiglanz durch Einwirkung von Natriumkarbonat $PbCO_3$. Kalkspat it Kupferkarbonatlösung gibt Malachit. Namentlich bei Silikaten sind diese orgänge von großer Bedeutung.

Veränderungen in der Beschaffenheit einer in verschiedenen tiefen Erd-chichten zirkulierenden Lösung werden daher möglich sein, abgesehen von der öslichkeitseinwirkung auf chemisch verschiedene Gesteinsschichten durch Tem-eraturverschiedenheit. Teilweise kann dann die Schwere wirken oder es ist der

---

1 W. OSTWALD, Grundriß d. allgem. Chem., 3. Aufl., p. 275. — 2 Vergl. J. H. VAN'T IOFF, Bildung der oceanischen Salzablagerungen, Braunschweig 1905; Derselbe, Z. f. physik. hem. **45**, 257, 1903; Handbuch der angewandten physikal. Chemie: W. MEYERHOFFER, Die taßfurter Salze. — 3 Vergl. Handbuch der angewandten physikal. Chemie; A. FINDLAY, Phasen-egel u. ihre Anwendungen. Auch C. V. THAN, Min.-petr. Mitt., **11**, 487.

osmotische Druck der Lösung in allen Teilen nicht mehr der gleiche, in d tieferen (wärmeren) ist er meist höher als in den oberen, da der osmoti Druck mit der Temperatur proportional zunimmt. Es würden dann ähnliche V hältnisse eintreten, wie sie C. Ludwig und Ch. Soret geschildert haben, ind sie Salzlösungen in vertikalen Röhren stehen ließen, die an verschiedenen Te verschiedene Temperatur zeigten; hierbei ergab sich Diffusion derart, daß d Salzgehalt der kälteren Teile reicher wird. Die Wirkung der Schwere würde ab in unserem Falle der zweiten entgegenwirken, da die oberen Schichten im a gemeinen die kälteren sind. Solche Verhältnisse, sowie eine etwaige Anwend der Ludwig-Soretschen Regel, dürften aber schon deshalb kaum stattfinden, we abgesehen von vielen Störungen, der Fall der Diffusion gegen die rein mechanisc konvektive Bewegung der Flüssigkeitsschichten zurücktritt und daher nur seltener i Betracht kommen könnte. Was aber den Ludwig-Soretschen Versuch anbelan und seine Bedeutung für die Differentiation der Magmen, so haben wir scho früher gesehen, daß bei einer Differentiation im Erdinnern die magmatische doc zum Teil nach dem spezifischen Gewichte stattfinden müßte. Der Ch. Soretsch Versuch ist dafür gar nicht beweisführend, da er, um diese Eigenschaft zu erlange umgekehrt hätte ausgeführt werden müssen, nämlich Erwärmung unten und Ab kühlung in dem oberen Teile der Röhre.

In der Natur werden wir bei wässerigen Lösungen gerade vertikale Flüssigkeits säulen, in denen Sonderung stattfindet, selten finden, es wird schließlich immer wieder Mischung eintreten. Eine Ausnahme wäre bei der Abkühlung stagnierender abgeschlossener Salz- oder Boraxseen zu gewärtigen; wie die Ausscheidung dann erfolgt, sehen wir später.

Bei dem Absatze mancher Mineralien aus Lösungen kann aber die Osmose von Wichtigkeit sein. Wir wissen, daß für die verschiedenen Salze einer Lösung der osmotische Druck verschieden ist; wenn diese Lösung nun eine semipermeable Scheidewand findet, so würden die verschiedenen Bestandteile mit verschiedenem Druck hindurchgehen und wenn durch Temperaturerniedrigung oder andere Verhältnisse Mineralien sich abscheiden können, so werden die in der Lösung befindlichen Salze nach der Reihenfolge des osmotischen Druckes und der Diffusionsgeschwindigkeit durch die Scheidewand zum Absatze gelangen. So könnten sich die in Erzgängen abgelagerten Mineralien, deren Ausscheidung eine gewisse Gesetzmäßigkeit bietet, gebildet haben. Allerdings können auch andere Verhältnisse der Lösung maßgebend sein, wie die Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der verschiedenen Lösungen selbst, in den verschiednen Reaktionen und auch der Reaktionsgeschwindigkeit. Jedenfalls haben wir in den auf wässerigem Wege gebildeten Erzgängen ein Analogon zur Bildung von Salzen aus verdünnten Lösungen, und auf spezielle Fälle, die genauer zu untersuchen wären, könnten die Gesetze der Lösungen ihre Anwendung finden. Die Frage, ob semipermeable Scheidewände in der Natur vorhanden sind, muß bejaht werden.

Übersättigte Lösungen.

Wenn ein Kristall sich abscheidet, so muß an der Entstehungsstelle Übersättigung vorhanden gewesen sein. Wir haben daher die Bildung von Kristallen übersättigten Lösungen zuzuschreiben und diese in den Kreis unserer Betrachtungen einzubeziehen.

Wenn eine homogene Lösung eines festen Körpers sich durch Verdampfung oder Temperaturerniedrigung dem Gehalte nähert, welcher ihrem Sättigungspunkte entspricht, so wird keine Ausscheidung fester Substanz erfolgen, wenn sie nicht mit der festen Phase in Berührung ist. In Abwesenheit letzterer kann man daher von jedem löslichen Körper Lösungen herstellen, welche mehr von demselben gelöst enthalten, als dem Gleichgewichte bei Anwesenheit fester Substanz entspricht.

Übersättigt nennt man die Lösung, wenn durch Berührung mit der festen se Ausscheidung erfolgt; es kann also Berührung der Lösung mit dem festen fe je nach dem vorhandenen Gehalte entweder Ausscheidung oder Auflösung irken, in letzterem Falle ist die Lösung in bezug auf den festen Stoff ungeigt, im ersten Falle ist sie dagegen übersättigt.[1]

Die Übersättigung hängt ab von der Temperatur, und zwar nimmt sie bei ffen, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur wächst, mit fallender Tematur zu und vice versa; demnach müssen sich in der Natur zumeist Kristalle fallender Temperatur bilden, und dies ist auch wirklich der häufigste Fall. einigen Substanzen zeigt sich aber bei sinkender Temperatur ein Maximum, t die Temperatur noch mehr, so hört die Kristallisation auf und erst bei indem Erwärmen tritt diese wieder auf.

In der Natur sehen wir, daß sich schönere Kristalle aus verdünnten Lösungen scheiden. So beobachtete F. Becke Schwerspatkristalle, die sich aus der Teper Therme ausgeschieden hatten, einem Mineralwasser, in welchem Baryt nicht mal analytisch nachweisbar ist. Die Schönheit vieler Mineralien, die im Gegenze zu Kunstprodukten eine bedeutendere Größe erreichen, ist teils der großen rdünnung der Lösung, teils der langen Zeitdauer der Abscheidung zuzuschreiben.

Man kann mit W. Ostwald ein metastabiles Gebiet geringer Übersättigung d ein labiles, welches bei größerer Übersättigung beginnt, unterscheiden. Im ten tritt Kristallisation nur bei Gegenwart von Keimen ein, im zweiten kann ch ohne diese die Kristallisation spontan erfolgen.

An dem Glaubersalz sehen wir, daß der Sättigungsgrad einer Lösung von m festen Körper bestimmt wird, mit dem sie in Berührung ist. Wasserhaltige ze neigen zu Übersättigung im Gegensatz zu den wasserfreien; Salpeter und miak geben schwer gute Kristalle, wogegen man Alaun, Bitter- und Glaubersalz cht in solchen erhalten kann. Der Grund liegt darin, daß, wenn die Lösung rch Verdunstung und Abkühlung übersättigt wird, diese Übersättigung bei diesen ostanzen einen höheren Grad annimmt und die Ausscheidung an wenigen nkten erfolgt, dann können sich große Kristalle bilden. Wenn bei geringer ersättigung spontan Ausscheidung eintritt, so bilden sich zahlreiche kleine istalle. Kleinkörnige Aggregate bilden sich demnach auf letztere Art. Da se in der Natur sehr oft vorkommen, so dürfte die spontane Ausscheidung geringer Übersättigung häufig eingetreten sein.

Die oberflächliche Konzentrationsänderung, welche beim schnellen Abkühlen er heißen Lösung eintritt, kann leicht Kristallisation bewirken; auch ist der Zund einer gegebenen Lösung inmitten ihrer Masse oft nicht derselbe wie an end einer Grenzfläche. Im allgemeinen wird die Konzentration hier und dort schieden sein, wie aus dem Vorhandensein von Adsorptionserscheinungen vorgeht, jedoch sind diese Unterschiede meist unmerklich klein.

Man hat auch angenommen, daß der ganze Unterschied zwischen den sungen, welche kristallisieren und denen, die es nicht tun, nur ein zeitlicher ; jede übersättigte Lösung würde früher oder später kristallisieren und die veriedenen übersättigten Lösungen würden sich nur durch die dazu erforderliche it unterscheiden.[2]

L. de Coppet stellte fest, daß die spontane Kristallisation von Salzen bei um niedriger Temperatur eintritt, je verdünnter die Lösung ist, was auch für natürne Prozesse von Wichtigkeit ist.

Die Frage, ob in der Natur Keime vorhanden sind, welche in übersättigten sungen Kristallisation hervorbringen können, dürfte wohl zu bejahen sein; rigens muß auch hervorgehoben werden, daß bei verwitterbaren wasserhaltigen lzen auch das Verwitterungsprodukt die Kristallabscheidung bewirkt, ebenso wie

---

[1] W. Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chem. (2) II, p. 704. — [2] W. Ostwald, l. c. II, 775.

isomorphe Substanzen. Nach W. OSTWALD ist übrigens die notwendige Keimmenge eine äußerst geringe, nämlich nur 10^{-9} bis 10^{-12} g. Bei Silikatschmelzen wird die Überkaltung nicht wie bei wässerigen Lösungen durch so kleine Mengen von Keimen aufgehoben (vergl. p. 103).

W. OSTWALD[1] hat in seinem Lehrbuch der allgemeinen Chemie die Resultate aller Arbeiten zusammengefaßt und es sei hier auf dieses Werk verwiesen. Für uns wichtig sind folgende Gesetzmäßigkeiten: Zwischen einem festen Stoffe und seiner gesättigten Lösung stellt sich ein Gleichgewicht her, welches von der Natur der beteiligten Stoffe, der Temperatur und dem Drucke abhängig ist. Sieht man von letzterem ab, so besteht für jede Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht; dieses ist durch eine bestimmte Konzentration gekennzeichnet, bis zu welcher der feste Stoff sich auflöst und ist unabhängig von den absoluten und relativen Mengen der Bestandteile, solange diese nur zur Bildung der bestimmten Phasen ausreichen.

Die Löslichkeit verschiedener in einander verwandelbarer, fester Stoffe, die mit demselben Lösungsmittel chemisch identische Lösungen ergeben können, folgt der umgekehrten Reihenfolge ihrer Beständigkeit, die beständigste Form gibt die verdünnteste Lösung.

Lösungen, deren Konzentration die der Sättigung mit einer möglichen festen Phase übertrifft, nennt man übersättigt in bezug auf diese. Das Gleichgewicht zwischen fester Phase und der gesättigten Lösung ist hierbei durch die chemische Zusammensetzung der festen Phase zu bestimmen. Solche übersättigte Lösungen, welche sich beim Ausschluß von Keimen unter bestimmten Bedingungen anscheinend unbegrenzt lange aufbewahren lassen, sind metastabile; die Lösungen, in denen nach kürzerer Zeit auch bei Ausschluß von Keimen die feste Phase sich freiwillig bildet, heißen labile. Durch Vermehrung der Konzentration geht die metastabile Lösung in den labilen Zustand über.

Wenn übersättigte Lösungen eine Konzentration haben, bei welcher dieser Übergang erfolgt (metastabile Grenze), so scheiden sich leicht Kristalle ab, wenn sie Verschiedenheiten des Druckes, Temperatur etc. ausgesetzt sind. Beim freiwilligen Verlassen des übersättigten Zustandes tritt nach W. OSTWALD nicht die beständigste feste Phase, sondern die nächstliegende auf.

Der Unterschied zwischen metastabilem und labilem Zustande ist nur ein gradueller, bei dem einen ist die Zeit bis zum Eintreten der ersten Ausscheidung ein sehr langer, vielleicht jahrelanger, bei dem anderen ist er nur nach Stunden zu bemessen.

Ganz andere Ansichten über die Lösungen hegt G. WYROUBOFF;[2] vor allem ist er der Ansicht, daß die neuere Lösungstheorie die Natur der Moleküle des festen Körpers, die Kristallpartikel, nicht berücksichtige. Die chemischen Moleküle sind nach ihm mit denen fester Körper nicht identisch, die Kristallpartikel bestehen aus einer größeren Anzahl chemischer Moleküle. Wenn Lösungen nur chemische Moleküle der Körper enthalten, so müßten diejenigen zweier dimorpher Körper identisch sein. Das ist aber nach G. WYROUBOFF nicht der Fall.

Die Untersuchungen dieses Autors beziehen sich auf verschiedene Sulfate und Chromate. Wenn man zwei Lösungen einerseits von 20% gewöhnlichem wasserfreien Glaubersalze, andererseits einer zweiten Form herstellt, welche bei Erhitzen auf 180° entsteht, und beide mit Alkohol fällt, so entsteht bei der ersten Glaubersalz, bei der zweiten aber Thenardit, erst nach einigen Tagen geben beide Glaubersalz. Auch andere Fälle werden bei Kaliumkadmiumsulfat und Cersulfat beschrieben.

Auch bei Rubidiumdichromat können nach ihm zwei Modifikationen, eine rote trikline und eine orangefarbene monokline, in gesättigten Lösungen neben-

---

[1] l. c. II, (2) p. 780. — [2] Bull. soc. min. 1901, 36; Bull. soc. chimique 1901, **25**, 105.

ander bestehen.[1] Jedoch sind die Angaben G. WYROUBOFFS von A. HANTZSCH rie von C. MARIE und R. MARQUIS[2] für Natriumsulfat bereits experimentell widert worden.

Kapitel XIX.

Wachstum der Kristalle.

Der Übergang vom ungeordneten Molekularzustand zum geordneten vollt sich mit großer Schnelligkeit. Kristalle können sich nur dort bilden, wo ersättigung vorliegt, daher in ruhigen Flüssigkeiten, wo leichter Übersättigung ande kommt, sich eher Kristalle bilden können. Man hat Zwischenstufen, der Kristallbildung vorangehen, annehmen wollen und die manchmal einende Tröpfchenbildung als solche angesehen. F. W. RICHARD und E. H. ARCHID[3] haben durch Mikrophotographien die Bildung der Kristalle verfolgt und im gensatz zu O. SCHROEN konstatiert, daß keine Kristallembryonen sich bilden. ytkriställchen hatten von Anfang an dieselbe Form. Über die ersten für stallausscheidungen angesehenen Bildungen, die Globuliten, Margariten, siehe Werke von H. VOGELSANG und H. BEHRENS und die Untersuchungen von M. VAN BEMMELEN, sowie von H. VATER u. a.

Kristalle bilden sich leichter in einer ruhig stehenden Flüssigkeit als in einer regten, leichter in kleineren Flüssigkeitsmengen. Zur Kristallbildung muß die ssigkeit übersättigt sein. Es muß also ein Zustand geschaffen werden, in chem nach der Vorstellungsweise der Molekularhypothese die Bewegung der ssigkeitsmoleküle entweder überhaupt wie bei viskosen Schmelzen eine geringere und dann nehmen die Flüssigkeitsmoleküle eine solche Lage ein, daß sie n zu einem Kristall vereinigen können, oder aber es bilden sich wie bei sserigen Lösungen Tröpfchen, die vielleicht bereits eine Molekularbewegung sitzen, die sie, wie H. BEHRENS sagt, befähigt, einander anzuziehen, sich regelßig zu gruppieren, zu vereinigen oder umzugestalten.

Von Wichtigkeit sind die durch das Wachstum entstehenden Konzentrationsömungen, welche durch die bei der Kristallisation frei werdende Wärme verhrt werden;[4] der Kristall wächst, indem er der übersättigten Lösung Substanz zieht, wodurch die Übersättigung rings um den Kristall aufgehoben wird. olge der eintretenden Verminderung der Dichte steigt die in unmittelbarer ne des Kristalles befindliche Lösung auf, wodurch Strömungen entstehen. rgl. O. LEHMANN, Molekularphysik I, 296.)

Das Wachstum der Kristalle soll hier nur insoweit besprochen werden, als n physikalisch-chemische Beziehungen finden. Von Wichtigkeit sind die Skelettlungen und der Einfluß der Lösungsgenossen auf den Kristallhabitus.[5] Die chstumsformen und die Skelettbildung hat O. LEHMANN[6] geschildert. Je rascher Bildung vor sich geht, je zäher die Lösung und je schwieriger die Substanz

---

[1] S. PICKERING nimmt an, daß in der Lösung bestimmte Hydrate existieren (Z. f. anorg. n. **6**, 1894, 421.). Auch von den Vertretern der modernen Lösungstheorie wurde das Vorlensein von Hydraten in Lösung angenommen; vergl. E. BAUR, Von den Hydraten, AHRENS, mlung chem. Vorträge VIII, 18, Stuttgart 1903; R. KREMANN, Sitzungsber. d. k. Akadem. Viss. Wien, Math. nat. Klasse **113**, 809, 865, 1904; vergl. Nachtrag. — [2] Z. f. phys. Chem. I, 202, 1903; XLV, 566, 1903. — [3] Phil. Mag. 1901, II, 488. — [4] R. BRAUNS, chem. eralogie, p. 124. — [5] G. QUINCKE ist der Meinung, daß beim Wachstum der Kristalle eine Flüssigkeit zugegen sei, welche Globuliten bilden und unsichtbare Überzüge sowie Schaumtur erzeugen kann. Kristalle sind nach ihm erstarrte Schaummassen (Verh. d. phys. Ges. 3, 102). Die Änderung der Kristallwinkel durch Lösungsgenossen erklärt er durch die erung der Grenzflächenspannung der Schaumwände gegen die Flüssigkeit. — [6] Molekularik I, 317.

löslich ist, um so mehr nehmen die Kristalle unregelmäßige Form an. Di dingungen für die Wachstumsformen liegen daher außer in der Natur der Sub in der Wachstumsgeschwindigkeit, der Zähigkeit der Lösung oder bei ger Konzentrationsströmen in dem ruhigen Stehen der Flüssigkeit. Wachstumsfo bilden sich nach R. BRAUNS dadurch, daß der wachsende Kristall die Form nimmt, mit der er den Widerstand, der von der umgebenden Lösung gel wird, am leichtesten überwinden kann. Je übersättigter die Lösung ist, größer ist der Druck, den er auf die umgebende Lösung ausübt und umgel Der Kristall ist daher bestrebt, eine möglichst schmale Oberfläche in den tungen, nach denen er sich vergrößert, der Lösung zu bieten und wird spießig ausgebildet werden. Wenn die starke Übersättigung aufgehober wachsen die Kristalle langsam und verdicken sich. In zäher Lösung bilden letztere schwerer wegen des größeren Widerstands, in übersättigten visl Lösungen bilden sich daher leicht Skelette.[1] Skelettbildung hängt auch vo verschiedenen K.-G. nach verschiedenen Richtungen ab (p. 106).

Dagegen gibt O. LEHMANN eine andere Erklärung: Denken wir ur einem Punkte einer übersättigten Lösung einen Kristall entstehen, so wird i Nähe desselben die Konzentration verringert; diese ist von der Schnelligkei Wachstums und der Stärke des Diffusionsstromes abhängig; je größer erster Verhältnis zu letzterer, um so beträchtlicher ist die Störung der Konzentr Wenn der Kristall nur substanzentziehend wirken würde, ohne sich zu vergrö dann ist die Kristalloberfläche eine Niveaufläche, längs ihr herrscht die zentration der Sättigung. Eine Kugel in einiger Entfernung von dieser um Mittelpunkt des Kristalls beschrieben, ist ebenfalls eine Niveaufläche. Da die Konzentration stetig ändert, so ist dies auch für die Niveauflächen der an den Stellen stärkster Zuschärfung müssen sie sich am dichtesten drängen, ist das stärkste Gefälle der Konzentration also auch der stärkste Diffusionss Denken wir uns nun die näheren Umstände der Kristallisation in sehr k Intervallen in folgender Weise geändert: Nachdem der Kristall während des e Intervalls gewachsen, werde nun plötzlich sein Volum um das des aufgenomm vergrößert, und zwar an jeder Stelle entsprechend der Menge der daselbst angelag Substanz. Ferner werde der Salzgehalt der Lösung um so viel vermindert al Diffusion in Wirklichkeit zu wenig lieferte. Unter diesen Umständen wachse Kristall nun bis zum Ende des zweiten Intervalls, alsdann werde wieder Gestalt und die Konzentration der Lösung wie zu Ende des ersten Inte geändert usw. Der Kristall wird am intensivsten nach den Stellen stärkster schärfung und zwar mit beschleunigter Geschwindigkeit wachsen, da ja die schärfung immer zunimmt. Die Beschleunigung wird aber eine abnehmende denn durch die Abnahme der Konzentration wird die Geschwindigkeit des W tums verringert. (Molekularphysik, I, p. 337.)

Wichtig ist für das Kristallwachstum die Lösungsgeschwindigkeit respe Wachstumsgeschwindigkeit, welche nach verschiedenen Richtungen verschi sind. Der Lösungsdruck und daher auch die Löslichkeit verschiedener Flä sind verschieden. Die Lösungsgeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit, mi die Stoffe zur Grenzfläche diffundieren.

F. BECKE[2] stellte 1890 den Satz auf: Die wachsenden Kristalle umg sich mit jenen Flächen, für welche die Lösungsgeschwindigkeit ein Minimum die also den größten Lösungswiderstand in dem betreffenden Medium h Die Flächen kleinster Lösungsgeschwindigkeit sind stets primäre Flächen nach der Art des Lösungsmittels wird die eine oder die andere Primärform kleinste Minimum der Lösungsgeschwindigkeit besitzen und zur vorherrsche sich ausbilden.

[1] R. BRAUNS, Chem. Min., p. 130. — [2] G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. 1890, B p. 418.

...ß der Lösungsgenossen auf die Form und Größe der Kristalle.

...ine nur wenig aufgeklärte Erscheinung ist die, daß Lösungsgenossen auf ...Habitus, Größe der Kristalle Einfluß haben; Beobachtungen hierüber liegen ... vor.[1]

...ie Erscheinung ist, wie J. W. RETGERS sagt, eine fast unbegreifliche, sie liegt ... in der verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallflächen eines ... In verschiedenen Lösungen ist die Kapillarattraktion zwischen Fläche ...igkeit eine verschiedene.

... besten kann man sich den Einfluß der Lösungsgenossen durch die An... P. CURIES erklären, nach welcher durch Hinzutritt eines neuen Körpers ...ung die Oberflächenspannung eine andere wird.

...RAUNS (chem. Min., 138) beobachtete, daß durch Zusatz von Chlor...d Magnesiumsulfat zu Chlornatrium sich Oktaeder des letzteren abscheiden.

... RETGERS hat den Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallisation ...lzes, Chlorkaliums, Salmiaks studiert. Bei Chlorkalium haben nur Harn...mchlorid und Kadmiumchlorid Einfluß. Auf die Kristallisation des ...Cl, wirkt Bleichlorid; es bilden sich Oktaeder. Bei Salmiak wirkt ...würfelbildend. Auch die Metallchloride haben Einfluß, am meisten ...Cl_2, $CoCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$; diese geben Würfel, $AlCl_3$ dagegen er...eder. (Weitere Beispiele siehe bei R. BRAUNS [l. c., 139].)

...die Kombination von 100 und 111 zeigender Chlornatriumkristall wird ...ösung von Chlornatrium sich so verhalten, daß die Oktaederflächen ...chsen, und man erhält schließlich einen reinen Würfel; gibt man Harn... Lösung, so tritt das Umgekehrte ein, man bekommt ein Oktaeder. ... dies nach J. W. RETGERS durch die Kapillarattraktion erklären, indem ...attraktion der harnstoffhaltigen Lösung auf einer Oktaederfläche sehr ...iese saugt sich fortwährend an der Oktaederfläche an, verdrängt da...mal die NaCl-ärmere Lösung und ermöglicht eine rasche Nahrung der ...erfläche.[2] Die Hauptursache liegt nach J. W. RETGERS daher in der ...der Kapillarattraktion, welche bei verschiedenen Flächen und in ver... Lösungen verschieden ist.

... H. VATER[3] beeinflussen die Lösungsgenossen je nach der Menge, in ... zugegen sind, die Kristallisation in verschiedener Weise; zur Erzielung ...Einflüsse müssen gewisse, dem Werte nach noch unbekannte Mengen ...sein, dies würde also dem Massengesetze entsprechen.

...hrt hier den Begriff des Schwellenwertes ein zur Bezeichnung der ...enge eines Lösungsgenossen, die gerade noch die Kristallisation be... Um jedoch die betreffende Verbindung zu veranlassen, daß sie wasser...siert, müßte man eine gewisse Menge von Lösungsgenossen zusetzen; ... hierzu hinreichende Menge wird als Höhenwert bezeichnet. Letzterer ... wasserhaltigen Verbindungen offenbar ab von der Dampfdruckernied...che der Lösungsgenosse in der Lösung erzeugt. Sinkt durch Zusatz ...der Dampfdruck unter den Dissoziationsdampfdruck des Kristallwassers ...Kristallhydrat, so muss das wasserärmere Hydrat resp. die wasserfreie ... auskristallisieren. Seine Resultate bei Calciumkarbonat sind:

...er Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallisation ist um so größer, ...r diese vor sich geht.

...ie Angabe H. CREDNERS, daß das Calciumkarbonat aus calciumsulfat...ösungen teilweise als Aragonit kristallisiere, beruht auf Irrtum.

...s Calciumkarbonat scheidet sich aus kohlensaurer Lösung in Gegen...a-, K- und Na-Sulfat bei 20° ausschließlich als Kalkspat aus. In

[1] RETGERS, Z. f. phys Chem. IX, 1892, p. 298; vergl. R. BRAUNS, Chem. Min., p. 138.
[2] ...TGERS, Z. f. phys. Chem. IX, 269. — [3] Z. f. Krist. **30**, 1898, 295.

Calciumbikarbonatlösungen mit einem Sulfatgehalte, welcher unter dem Schwellenwerte bleibt, bildet der Kalkspat ebenso wie in zusatzfreien Calciumbikarbonatlösungen reine Grundrhomboeder. Mit steigender Konzentration nimmt die Flächenausdehnung und die Steilheit des negativen Rhomboeders stetig zu. Mit fortgesetzter Steigerung des Gehaltes der Lösung an einem der drei Sulfate nimmt die Ausdehnung und die Steilheit des negativen Rhomboeders noch mehr zu. Bei fernerer Steigerung des K-Sulfates über 0,0152 Mol. im Liter tritt zwischen 0,05 und 0,125 Mol. zu den vorhandenen Formen noch das basische Pinakoid hinzu. Dann verschwindet allmählich das Grundrhomboeder und es bildet sich bei 0,5 Kaliumsulfat ausschließlich die Kombination eines steilen negativen Rhomboeders mit dem basischen Pinakoid.

Das Natriumsulfat bewirkt bei einer Steigerung des Gehaltes der Lösung über den der gesättigten Gipslösung entsprechenden hinaus, daß die steilen negativen Rhomboeder des Calcits zunächst prismenähnlich werden. Zwischen 0,12 und 0,25 Mol. erreicht der Gehalt der Natriumsulfatlösungen einen ausgesprochenen Höhenwert. Bei demselben geht das steile negative Rhomboeder in das Prisma erster Ordnung über und die so entstandene Kombination ändert sich bei fernerer Steigerung der Konzentration bis auf 1 Mol. und bis zur Sättigung nicht mehr.

Einen Einfluß üben bekanntlich die Lösungsgenossen auf die Entstehung polymorpher Formen aus. Man muß zur Erklärung annehmen, daß hier die Umstände, die sonst den Kristallhabitus ändern, zu einer vollkommenen Änderung der Molekularanordnung führen; es dürften also die folgenden Betrachtungen P. Curies zur Erklärung herbeizuziehen sein, eine wirkliche Erklärung ist aber bisher noch nicht möglich gewesen.

Ein Beispiel dafür haben wir bei arseniger Säure, bei welcher monokline Kristalle aus einer Lösung, die arsenigsaures Kali enthält, sich schon bei niederer Temperatur ausscheiden. Bei Anwesenheit von Strontiumkarbonat oder eines Blei- oder Baryumsalzes scheidet sich kohlensaurer Kalk als Aragonit aus. Wichtig sind auch die Beobachtungen an Schwefel.[1]

Wie erwähnt hat H. Vater[2] den Einfluß der Lösungsgenossen bei der Kristallisation des Calciumkarbonats, dann von Calcium-, Kalium- und Natriumsulfat studiert. Auch hier bestätigt er, daß der Einfluß um so größer ist, je langsamer er vor sich geht. Bei Gegenwart genannter Sulfate wird nur Calcit gebildet.

Erklärungsversuche. — Obzwar eine befriedigende Erklärung des Einflusses der Lösungsgenossen auf die Kristallform bisher noch nicht gefunden wurde, so haben wir doch Anhaltspunkte bezüglich der Kräfte, welche hierbei mitwirken.

An der Grenzfläche eines festen und eines flüssigen Körpers finden ähnliche Vorgänge statt, wie an den von W. Gibbs betrachteten Grenzflächen flüssiger und gasförmiger Stoffe. Zur Bildung einer gegebenen Oberfläche muß eine Energieänderung stattfinden, die der Größe der Oberfläche und einer Größe σ proportional ist. Die Größe σ ist nach den Ausführungen von W. Gibbs[3] bei Kristallen eine unstetige Funktion der Richtung der Fläche, dergestalt, daß sie bei bestimmten Lagen der Fläche eine Anzahl scharfer Minima besitzt.

Zwischen einem festen Körper und einer Flüssigkeit existiert Oberflächenspannung,[4] und der Kristall, der in seiner festen Lösung weiter wächst, hat das Bestreben, eine möglichst kleine Oberfläche zu bilden, d. h. eine Kugeloberfläche. Dem wirkt aber die Kristallisationskraft des Kristalls entgegen, es bildet sich dann unter dem Widerspiel beider Kräfte eine Form, bei der die Gesamtenergie der Oberfläche ein Minimum ist. Dies läßt sich am besten durch folgende Betrachtung P. Curies darstellen.

---

[1] Siehe R. Brauns, Chem. Min. 157 u. N. J. f. Min. 1899. — [2] Z. f. Krist. **30**, p. 485; Z. f. Krist. **31**, 538; Ber. d. K. sächs. Ges. d. Wiss. 1899. — [3] W. Ostwald, Allg. Chem. II (2), 141—147. — [4] G. Quincke, W. Ann. **2**, 1877, 145.

Die Theorie P. Curies über das Wachstum der Kristalle.[1]

Nehmen wir irgend einen Körper, der deformiert werden kann und be-
chten wir nur die Kapillarkräfte, so wird die innere Energie dieselbe sein für
e Elemente von demselben Volumen, welche genügend von der Oberfläche ent-
nt sind. An der Oberfläche jedoch haben die Volumelemente eine mittlere
ergie, welche von der der inneren Teile abweicht. Von der Totalenergie ist
Teil proportional dem Volumen, die andere der Flächenausdehnung; bei De-
ationen ist die Volumenergie konstant und die Änderung der totalen Energie
portional der Variation der Oberfläche.

Die Kapillarkonstante A der Oberfläche ist die Energie, welche man ver-
auchen muß, um die Oberfläche um eine Einheit zu vergrößern. Wenn mehrere
ennungsflächen S, S_1, S_2, deren Kapillarkonstanten A, A_1, A_2 sind, den Körper
geben, so muß die stabile Form die sein, für welche $AS + A_1 S_1 + A_2 S_2$ ein
inimum ist. Nehmen wir einen Kristall in seiner Mutterlauge, so wird die
erflächenenergie allein veränderlich sein; der Körper hat das Bestreben, eine
rm zu bilden, für welche die Gesamtenergie seiner Oberfläche ein Minimum
t. Jede Fläche hat eine andere Kapillarkonstante, da sonst der Körper die
ugelform annehmen würde. Nehmen wir den Fall eines quadratischen Prismas
d sei x die Seite der Basis, y die Höhe des Prismas, A die Kapillarkonstante
f den Seitenflächen, B auf der Basis, so hat man dann für die Oberflächenergie

$$E = 4xyA + 2x^2B.$$

Gleichgewicht wird herrschen, wenn bei gegebenem Volum $V = x^2y$ des
ristalls die Energie E ein Minimum ist; das tritt ein, wenn

$$\frac{AV}{x^2} = Bx \text{ oder } \frac{x}{y} = \frac{A}{B}.$$

Ähnliche Berechnungen kann man für ein Oktaeder und Würfel anstellen.
in reguläres Oktaeder kann mit einem Würfel nur dann zusammen vorkommen,
enn

$$\frac{1}{\sqrt{3}} < \frac{A}{B} < \sqrt{3},$$

obei A die Kapillarkonstante der Würfelfläche, B die der Oktaederfläche ist,
enn der Kristall würde nur die Würfelform annehmen, wenn $\frac{A}{B} < \frac{1}{\sqrt{3}}$, dagegen
ur die Oktaederform, wenn $\frac{A}{B} > \sqrt{3}$.

Nach G. WULFF[2] ist die Entfernung der Oktaederfläche und der Würfel-
läche vom Zentrum proportional den Kapillaritätskonstanten dieser Flächen.

Wenn nun mehrere Kristalle von stabiler Form in ihrer Mutterlauge bei-
mmen sind, so wird die Gesamtheit der Kristalle dann die minimale Energie
eigen, wenn ihre Gesamtoberfläche die kleinste ist, also wenn nur ein Kristall
ch bildet; daher müssen sich die großen Kristalle auf Kosten der kleinen ver-
rößern. Damit in Zusammenhang steht die Tendenz eines zerbrochenen Kristalls

---

[1] Bull. soc. min. 1885, VIII, 145; W. OSTWALD. Allg. Chem. I, 940. — [2] Z. f. Krist. 34,
oi, 514. Nach E. RIECKE beruht das Wachstum eines Kristalls darauf, daß ein vorhandener
ern auf die Moleküle der kristallisierenden Substanz zugleich anziehende und richtende Kräfte
übt. (Ann. d. Phys. 3, 1900, 543.)

... kleinster Energie, also die Krist...
... der Gleichgewichtszustände gültig ...
... Wachstum, behinderter Diffusion wirke...
... daher tritt dann Skelettbildung e...
... geschwindigkeiten der Flächen pro...
... auf die Mutterlauge.
... des Einflusses der Lösungsgenossen...
... der verschiedenen Flächen eines Krist...
... im allgemeinen verschieden sind,
... diese Spannungen durch Veränderung d...
... verschieden und keineswegs dem urspr...
... Daraus folgt aber eine relative Änder...
... änderung des Habitus.
... Lösungsgenossen, welche die Oberflächenspannung...
... setzen, in die Grenzfläche einwandern müss...
... den Resultaten:
... desselben Kristalls ist der Randwinkel ...
... verschieden, am kleinsten auf der häufig...
... Spaltfläche.
... der Verunreinigung seiner Mutterlauge
... neue Mutterlauge den kleinsten Randwin...
... der neuen Kristallform die herrschende
... durch Zugabe von Harnstoff die Kristallform ...
... die Oktaederform übergeht. Bei einem Kris...
... Fläche auf, deren Adhäsionskonstante den größ...

... Oberflächenkräfte auf die Kristallbildung, die Struk...
... Lösungen der Mineralien hat sich auch O. M...
... Prinzip der kleinsten Oberfläche, welches bes...
... zwischen einem Kristall und seiner gesättig...
... ist, wenn die Größe der Berührungsflä...
... Minimum ist. Es wäre dies wieder mit der The...
... bringen.
... Zwillingsbildung und ihrem Verhältnis zu den ...
... spielt jenes Gesetz eine Rolle. Letztere erfolgen
... Oberfläche möglichst verringert wird.
... ausgeschiedener Kristalle haben fremde S...
... oder die Armut an Einschlüssen ist keine z...
... erklärt dies auf folgende Weise: Ein im Wachs...
... von einem Hof eben gesättigter Lösung ...
... gelöste feste Substanz wandert sozusagen infolge
... gesättigten Hof nach dem Kristall. Findet diese Diffusi...
... sich die feste Substanz auf der vorigen Schicht ...
... stattfindet, so entstehen in dem gesättigten ...
... welche den Kristall nur an einigen Stellen be...
... Berührungsstellen findet Wachstum statt; wird eine ...
... die fortwachsen, so entsteht ein Mutter...
... die Diffusion ist, um so weniger entstehen ...
... große Quantitäten reinere Kristalle.

... p. 147. — [2] Vergl. Litteratur bei F. Emslander und ... 318; W. Ostwald, l. c. — [3] Z. f. Krist. 26, 557. 1896. — [4] ...
... 150.

influß fremder Beimengungen auf die Größe der ausgeschiedenen Kristalle.

J. W. Retgers[1] stellt den Satz auf: Alle kristallinischen Substanzen haben · gleichen Umständen bei der Züchtung jede für sich ein bestimmtes Maximum Größe ihrer Kristalle.

Der Unterschied des starken Kontrastes des Maximums für verschiedene alle liegt nicht in der Löslichkeit.

Nach J. W. Retgers können große Kristalle mit einer stark übersättigten Lösung erührung sein, ohne durch Fortwachsen die Übersättigung aufzuheben. Die tivität der Oberfläche nimmt mit der Größe des Kristalls zu. Die Wachstums-hwindigkeit, welche im Anfange sehr groß ist, nimmt rasch ab und ist bald t mehr direkt zu beobachten. Denkt man sich die Änderung der Wachstums-hwindigkeit mit der Zeit graphisch dargestellt, indem man sie d. h. also $\frac{dV}{dt}$ =Volum des Kristalls, t = Zeit) als Ordinate, t als Abszisse aufträgt, so lt man folgende Kurve (Fig. 57):

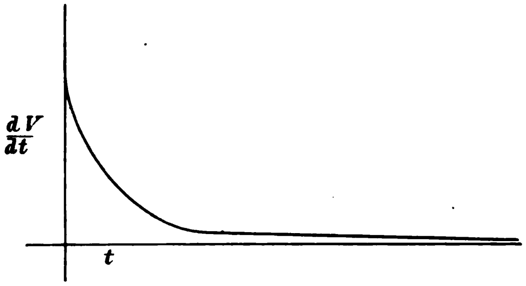


Fig. 57.

Was die Frage anbelangt, es möglich ist, durch Zu-ng anderer Substanzen ere Kristalle zu erreichen, :heint sie mir bei Schmelzen n gelöst, da wir gerade h Zusätze große Kristalle lten, ohne dieselben aber t, hier ist aber die Ursache Wachstumsgeschwindigkeit . die Viskosität, welche sie nflußt. Durch Erhöhung der rsättigung kann man nach V. Retgers den genannten Zweck erreichen. In Lösungen geschieht dies :h Einbringung einer Substanz in die Lösung, welche mit der gelösten eine ıt zersetzbare chemische Verbindung bildet. Diese Verbindung muß leicht oziierbar sein, damit sie leicht ihren einen Bestandteil zur Vergrößerung der stalle abgibt. So wirkt Kupferchlorid günstig auf die Bildung großer NaCl-stalle; nach H. v. Foullon wirkt Zusatz von Eisenchlorid günstig auf die ße von Salmiakkristallen. Bei Schmelzen wirken Wolframsäure, Chloride, oride als Kristallisatoren.

G. Wulff erklärt die Verlangsamung des Wachstums durch das Aufhören ı Konzentrationsströmungen. Die Wachstumsgeschwindigkeit hängt auch von Neigung der Fläche zum Horizont in der Mutterlauge ab.

Bereits L. Lecoq de Boisbaudran (C. R. **88**, 1879, 629) gab an, daß eine rsättigte alkalische Alaunlösung, welche Würfel absetzt, bei bestimmter Tempe-ır eine andere Dichte haben müßte, als wenn sie Oktaëder absetzen würde, ersten Falle wäre die Konzentration größer.

L. Wulff[2] ist der Ansicht, daß das Aufhören des Wachstums großer Kristalle lurch zu erklären sei, daß sie immer mehr Unreinigkeiten aufnehmen; er weist die Strömungen in den Kristallumkreisen hin. L. Wulff, welcher durch elmäßige Bewegung die Konzentrationsdifferenzen der Lösung aufhebt, nimmt daß diese die Ursache der Unvollkommenheit der Kristalle sind.

Immerhin scheint der Größe des Kristalls doch auch eine Grenze gezogen zu ı, wenn auch der Satz J. W. Retgers kaum erklärlich ist, daß jeder Substanz : bestimmte bei verschiedenen Stoffen verschiedene Grenze gegeben ist.

[1] Z. f. physik. Chemie IX, 1892, 278. — [2] Z. f. Krist. **22**, 273.

Einfluß der Konzentrationsströme.

Konzentrationsströme üben auf den Kristallhabitus Einfluß aus, ebens(auf die Oberflächenbeschaffenheit und Größe der Kristalle, wie aus den r Arbeiten von G. WULFF, Z. WEYBERG, P. GAUBERT hervorgeht.

G. WULFF[1] zeigt, daß die Geschwindigkeit des Wachstums verschie(Flächen, sowie die Auflösungsgeschwindigkeit von Konzentrationsströmunge(einflußt wird; bei schwachen Strömungen wächst der Kristall regelmäßiger al starken. Die Wachstumsgeschwindigkeit des MOHRschen Salzes nimmt mit Abnahme der retikularen Flächendichte zu, am stärksten entwickeln sich Kristall diejenigen Flächen, welche die geringste Wachstumsgeschwindigkeit bes

H. MIERS[2] ersann eine Methode, um die Kristalle während des Wach: zu messen und beobachtete, daß die Oktaederflächen bei Alaun während Wachstums nicht auftraten, sondern sehr flache Triakisoktaeder.

Den Einfluß der Konzentrationsströme auf Oberfläche und Habitus Kristalle untersuchte auch Z. WEYBERG bei Alaun und konstatierte, daß die Vi flächen wachsen. Auch auf den Habitus wirken sie in schwach übersätt Lösungen bis 1,5 $^0/_0$ nur wenig, in stärkeren, 2 $^0/_0$, werden die auf der Okta fläche liegenden Kristalle mehr tafelartig; ebenso wirken sie auf die Entwick(von breiten Abstumpfungsflächen, wobei geringe Entfernung und große Zah die einzelnen Kristalle günstig wirken. Zwischen den Konzentrationsströmen der Entstehung von Einschlüssen existiert auch ein Zusammenhang.[3] Le entstehen durch Störungen der Ströme an den Grenzen von Flächen, die verschiedener Geschwindigkeit wachsen.

Z. WEYBERG ist nicht der Ansicht J. W. RETGERS, daß, wenn die Ströme volle Stärke erreicht haben, die primären Kristalle nicht mehr wachsen kö(Die Geschwindigkeit des Wachstums des ganzen Kristalls nimmt zu mit der größerung seiner Oberfläche und fällt mit der Erniedrigung der Übersätti(Die Geschwindigkeit nimmt so lange zu, bis die Konzentrationsströme die Stärke erreicht haben, später nimmt sie ab.

P. GAUBERT[4] hat ähnliche Versuche wie J. W. RETGERS ausgeführt und f daß Konzentrationsströme das Wachstum beeinflussen. Unter den beeinflusse Lösungsgenossen sind diejenigen, welche sich mit dem Kristall zusammen scheiden, z. B. Farbstoffe, von den übrigen zu trennen. Interessante Beeinflu des Kristallhabitus ergab sich bei der Wirkung des Methylenblaus auf salp saurem Harnstoff. Gips färbt sich mit Methylenblau, wird pleochroitisch streckt sich nach der Achse *a*. Auch auf die orangefarben pigmentierten Wulf kristalle von Arizona dürfte der Farbstoff bezüglich der Kristallform einge(haben. Einschlüsse bilden sich dort, wo zwei Konzentrationsströme sich dem Kristall begegnen.

Ebenso wie Farbstoffe können aber auch farblose Substanzen einwi und die Kristallform beeinflussen; wenn sie in kleinen Mengen auftreten, we sie analytisch nicht mehr nachweisbar sein, wenn aber gefärbte Kristalle Pigment haben, welches nicht kristallographisch orientiert ist, so hat dieses die Kristallform keinen Einfluß, was G. WYROUBOFF bei mit Karmin gefär Kochsalz nachwies.[5]

Die Kristallform eines Körpers hängt nach P. GAUBERT[6] ab: 1. von Kristallisationsgeschwindigkeit (Wachstumsgeschwindigkeit); 2. von der Anwese(fremder Körper in der Mutterlauge.

Im letzteren Falle genügt eine kleine Menge zur Beeinflussung, wenn d von dem Kristall aufgenommen wird; ist dies nicht der Fall, so bedarf es größ

[1] Z. f. Krist. 1901, **34**, 451; siehe die teilweise abweichenden Bemerkungen von H. Hı Miner. Centralbl. 1901, 754. — [2] Report British Association 1894, 654; siehe auch Phil. T 1903, 202. — [3] Z. f. Krist. 1902, **36**, 40. — [4] Bull. soc. min. Bd. **25**, 1902, 233. — [5] soc. nat. Moskau 1866, **39**, p. 150. — [6] Bull. soc. min. **25**, 1902, 233.

ngen von Lösungsgenossen. Jedenfalls ist aber auch der Einfluß der Temratur zu berücksichtigen; Lecoq de Boisbaudran meinte, daß bei starker Übertigung, wenn sich nur eine Art von Flächen bildet, nach dieser das Wachstum schnellsten ist.

Wichtig für die Kristallform eines Kristalles ist meiner Ansicht nach vor em die Wachstumsgeschwindigkeit als vektorielle Eigenschaft, sie ist von der ungskonzentration abhängig. Die Kapillaritätskonstante zwischen Flüssigkeit d Kristallfläche ist eine vektorielle Eigenschaft, wie auch ein Versuch P. Gauberts weist. (Vergl. P. Pavlow im Nachtrage.)

P. Gaubert meint, daß ein Kristall nach einfachen Formen Würfel, Oktaeder am schnellsten wächst; in diesem Falle wird er nicht von den Lösungsossen beeinflußt. Jedenfalls spielt die Oberflächenspannung nach der P. Curiechen Auffassung eine bedeutende Rolle. Ist die Kristallisation sehr langsam, so rd nicht nur der Kristall flächenreicher, sondern es bilden sich dann hemiëdche, tetartoëdrische Flächen.

Die Bildung von Zwillingen ist nicht zu beobachten bei rascher Fällung, fremde bstanzen wirken auch hier nicht ein. Nach P. Gaubert wirken nur solche Zutze, welche die Brownsche Molekularbewegung zeigen; diese soll einfache ristalle zu Zwillingen zusammentreten lassen.

Das **Ausheilen** der Kristalle zeigt ebenfalls, daß den Richtungen senkrecht den vorherrschenden Flächen ein langsameres Wachstum zukommt, als den ischenrichtungen, welche schneller wachsen. Wenn man eine Ecke eines launoktaeders wegbricht und den so verletzten Kristall in seine übersättigte Lösung ngt, so wächst er weiter, aber auf der Bruchfläche wächst er viel schneller, daß der Kristall die Tendenz hat, die ursprüngliche Form des Kristalls wieder erzustellen. A. Rauber hat diesbezüglich viele Versuche angestellt.

Die **Kristallisationsfähigkeit** von Mineralien in wässerigen Lösungen t wenig untersucht, sehr groß ist sie nach R. Delkeskamp bei Calcit, Gips, aryt, die trotz vieler Verunreinigungen große Kristalle bilden. (Z. f. Naturwiss. **75**, 185, 1902.) Über Abscheidungsgeschwindigkeit aus wässerigen Lösungen wären och in den einzelnen Fällen Messungen auszuführen.

Pyroelektrizität und Auflösung. — J. Beckenkamp[1] hat die Eigenschaft er Pyroelektrizität im Zusammenhange mit der Auflösung und Bildung der Kristalle etrachtet. Gestützt auf die Arbeiten von G. Hanckel und E. Riecke[2] glaubt er, aß bei Baryt die Auflösung eines Kristalls von $BaSO_4$ durch K_2CO_3 von den lektrisch positiven Stellen nach den elektrisch negativen leichter vor sich gehe, ls umgekehrt und dem Gesetze der Elektrolyse entsprechend derartig erfolge, daß as Kation K_2 des Lösungsmittels vorwiegend nach der negativen Seite, das nion SO_4 des Kristalls vorwiegend nach der positiven Seite wandert. Bei er Auflösung von Baryt in Schwefelsäure soll das wirksamere Kation des Kristalles Ba vorwiegend nach der negativen Seite wandern.

Bei der Auflösung eines Aragonitkristalls durch HCl wandert das wirksamere nion Cl des Lösungsmittels vorwiegend nach der positiven Seite. Ähnliches gilt uch für das Kristallwachstum. Barytkristalle zerfallen in zwei Abteilungen, die erschiedenes elektrisches Verhalten zeigen; beide Arten verhalten sich auch beim Wachstum verschieden, bei den einen kehren nach J. Beckenkamp die zuletzt ngeschossenen Moleküle ihre freien negativen Enden gegen die Lösung, bei den nderen ist dies umgekehrt. J. Beckenkamp stellt folgende Sätze auf:

Die Auflösung der Kristalle und die elektrische Polarität der Moleküle stehen in kausalem Zusammenhang.

Die Bildung der Kristalle und die elektrische Polarität der Moleküle stehen n kausalem Zusammenhang. Die Skelettbildung ist eine Folge der elektrischen

---

[1] Z. f. Krist. **28**, 1897; Zur Symmetrie der Kristalle, 591. — [2] Z. f. Krist. **13**, 577, **15**, 312.

Polarität der Moleküle. Ich halte die Konzentration der Lösung und die W tumsgeschwindigkeit als vektorielle Eigenschaften für maßgebend.

Oberflächenspannung und Löslichkeit.

G. A. HULETT[1] hat im Anschluß an J. J. THOMSON und W. OSTWAL Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit erforscht. Wen feines Pulver in eine normal gesättigte Lösung gebracht wird, können die gr Teilchen im Gleichgewicht mit der Lösung sein, aber nicht die kleinsten; lösen sich sofort auf. Dadurch aber wird die Lösung übersättigt in bezug a gröberen und Ausscheidung tritt ein. Die größeren Kristalle wachsen also auf K der kleineren. Die Löslichkeit eines Körpers ist eine Funktion s Oberflächenenergie, mit der Verkleinerung seiner Teilchen vergrößert sie

Die Konzentration einer Lösung variiert mit der Korngröße des Körpers, und diese Unterschiede sind bei Elektrolytlösungen durch die Leit keit meßbar.

Aus seinen Versuchen über rotes und gelbes Quecksilberoxyd sc W. OSTWALD,[2] daß dadurch auch der quantitative Nachweis für den Einflu Oberflächenenergie auf das chemische Gleichgewicht erbracht sei. Die Sättig konzentration von löslichen Stoffen ist von der Korngrösse abhängig.

Der Wert der Oberflächenspannung zwischen festen Körpern und de sättigten Lösungen läßt sich dadurch berechnen:

Es sei r der Radius des kugelförmig gedachten Kornes, φ das Mole volum des festen Stoffes bezogen auf sein Molekulargewicht in der Lösung, das Volum eines Kornes $\frac{4}{3}\pi r^3$ und die Zahl n der Körner auf ein Mol $\frac{3\varphi}{4\pi r^3}$. Die Oberfläche jedes Kornes ist $4\pi r^2$, die Gesamtoberfläche ω eines Mo $\omega = \frac{3\varphi}{r}$. Man bestimmt nun für zwei Korngrößen r_1 und r_2 die betreff Löslichkeiten c_1 und c_2. Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik sich, daß die isotherme osmotische Arbeit $RT\ln\frac{c_2}{c_1}$ gleich der Änderung der flächenenergie ist. Letztere ist aber das Produkt aus der Änderung der Ober

$$3\varphi\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right)$$

in die Oberflächenspannung γ zwischen festem Körper und Flüssigkeit und ist

$$-3\varphi\gamma\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right)=RT\ln\frac{c_2}{c_1}$$

$$\gamma=\frac{-RT}{3\varphi\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right)}\ln\frac{c_2}{c_1}.$$

G. A. HULETT berechnete für Gips die Oberflächenenergie für 1 qcm d meinsamen Oberfläche mit 136 ergs. Der berechnete Wert ist vielleicht zu klein.

Es ist aber zu berücksichtigen, daß die Teilchen keine Kugeln sind

[1] Z. f. phys. Ch. XXXVII, 385. — [2] Z. f. physik. Chem. XXXIV, 500. Vergl A. MITTASCH, ebenda XL, 38, 1902; J. J. THOMSON: Anwendungen der Dynamik auf Ph Chemie (Leipzig 1890 bei G. Engel), p. 299; über den Einfluß der Oberflächenenergie t Aufnahme und Abgabe von Wasser durch Zeolithpulver vergl. p. 174 G. FRIEDEL.

neralpulvern weicht die Form feinsten Pulvers, wie man sich unter dem Mikro-kop überzeugen kann, sehr von der Kugelform ab, insbesondere ist die durch paltbarkeit erzeugte Abweichung zu berücksichtigen. Erinnern möchte ich hier-ei, daß verschiedene Flächen eines Kristalles verschiedene Löslichkeit haben.

Der Mechanismus des Wachsens größerer Kristalle auf Kosten kleinerer ist o nichts weiter als ein beständiges Lösen der kleinen Teile und Wiederaus-en in Form der großen. Aus der Analogie zwischen Dampfdruck von Flüssig-iten und Lösungsdruck fester Körper können wir dies auch so ausdrücken, ß der Lösungsdruck eines festen Körpers und folglich seine wirkliche Löslich-it ebenfalls eine Funktion der Oberflächenenergie ist. Die Löslichkeit eines offes muß sich bei konstanter Temperatur mit der Verkleinerung der Teilchen rgrößern.

Umkristallisierung amorpher Körper.

Amorphe Phasen haben größeren Energiegehalt als kristallisierte, sie sind nbeständiger; in Berührung mit Kristallen wandeln sie sich von selbst in Kristalle n. Amorphe Niederschläge lassen sich durch Temperaturschwankungen in ristalle umwandeln, und es wird in der mineralogischen Synthese davon vielfach ebrauch gemacht.[1] Die amorphe Phase hat größere Löslichkeit; ist eine Lösung ür letztere gesättigt, so wird sie für die kristallisierte Phase übersättigt sein und s wird zur kristallinischen Abscheidung kommen, wenn die Übersättigung einen bestimmten Betrag überschritten hat oder wenn Kristallkeime, die gerade in obigen ällen vorhanden sind, die Übersättigung aufheben. Wenn die Löslichkeit beider hasen größere Unterschiede zeigt, so gelingt die Umkristallisierung um so leichter. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist oft recht klein; wenn der Versuch durch lange Zeit ausgedehnt wird, können merkliche Resultate eintreten; zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit wenden wir Druck- und namentlich Temperatur-erhöhung an. Ebenso können feine kristalline Pulver in gröbere Kristalle um-gewandelt werden nach dem Prinzipe P. Curies, daß größere Kristalle auf Kosten kleiner wachsen.

Im Laboratorium bekommen wir beim Fällen von Metallsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff nur amorphe Niederschläge, also eine metastabile Form statt der stabilen Kristallform, weil sich eben nach der Regel von W. Ostwald zunächst die unbeständigere Form bildet. In der Natur geht aber der Prozeß in stark ver-dünnten Lösungen und mit unendlicher Langsamkeit vor sich, es bilden sich bei solchen Prozessen niemals amorphe, d. h. unbeständige Körper.

Man kann aber durch monatelanges Umkristallisieren schließlich auch im Laboratorium in engen Röhren Kristalle erhalten, insbesondere unter Benutzung von Temperaturschwankungen. Hierbei leisten gewisse Stoffe, die nicht an dem Endresultat der Reaktion partizipieren, durch Beschleunigung der Reaktion gute Dienste; solche Substanzen nennen wir Katalysatoren.

Einfluß der Katalysatoren. Bereits bei Reaktionen im Schmelzfluß sehen wir den Einfluß der Katalysatoren (p. 117), von denen das Wasser, das ja bei hohen Temperaturen dissoziiert ist, durch die Wasserstoffionen wirkt. Wie bei jenen wirken Fluorwasserstoff resp. Chlorwasserstoff sehr häufig, wie das W. Bruhns direkt nachgewiesen hat.[2]

Bei der Bildung von Sulfiden aus schwer löslichen Metallchloriden machte ich[3] die Wahrnehmung, daß die Gegenwart des kohlensauren Natrons die Bildung kristallisierter Verbindungen beschleunigt, zum Teil sogar allein ermöglicht. Eine chemische Wirkung übt es jedoch nicht aus, es handelt sich nur um Umkristalli-sierung von amorphen Niederschlägen. Das Natronkarbonat wirkt als Reaktions-beschleuniger bei der Umwandlung der amorphen Phase in die kristallisierte.

---

[1] C. Doelter, Chem. Mineral. 120. — [2] N. J. f. Min. 1899, II, 62. — [3] Z. f. Krist. 1885, p. 29.

Der Einfluß solcher Kristallisatoren auf die Kristallbildung ist noch wenig erforscht. In manchen Fällen, wie bei nahezu unlöslichen Substanzen, handelt es sich darum, die Löslichkeit zu erhöhen. Wir hätten es also mit der Löslichkeitsvermehrung bei Ionenbildung ev. nach dem W. NERNSTschen Gesetze, zu tun.

In den meisten Fällen haben wir es mit Reaktionsbeschleunigung ohne nachweisliches Eingreifen dieser Kristallisatoren in die Reaktion zu tun, also mit Katalysatoren. Wo kleine Mengen von Wolframsäure oder Flußsäure genügen, um Kristallisation zu erzeugen, dürfte es sich bei diesen Kristallisationsagenzien um Katalyse handeln. Hierbei sehen wir, daß, wie früher bei Schmelzflüssen, wasserstoffhaltige Substanzen HF, HCl am besten wirken, ebenso ist ja Wasser im Magma z. T. ein Katalysator. Dann wäre auch hier vielleicht der Satz von Sv. ARRHENIUS, daß durch Gegenwart anderer Ionen die katalytische Wirkung der Ionen gesteigert wird, zu berücksichtigen.

Der Lösungsprozeß.

Wenn ein Kristall mit einem Lösungsmittel in Berührung ist, so entsteht zwischen ihm und letzterem Diffusion. Da bei einem Kristall die Löslichkeit eine vektorielle Eigenschaft ist, so wird nach verschiedenen Richtungen die Lösungsgeschwindigkeit eine verschiedene sein. Wendet man sehr verdünnte Ätzmittel bei Kristallen an, so entstehen Ätzfiguren, deren Studium aber nicht unsere Aufgabe ist. Der Kristall kann auch durch teilweise Auflösung eine besondere Form annehmen, die Lösungsform, welche bei verschiedenen Lösungsmitteln verschieden ist; so gibt Calcit ($CaCO_3$) zumeist das Rhomboeder — $2R$, Salpetersäure wandelt eine Calcitkugel in eine hexagonale Pyramide um. Es ist dies eine Folge der Lösungsgeschwindigkeit, welche eine vektorielle Eigenschaft ist, und die Unterschiede können nach verschiedenen Vektoren sehr verschieden sein.

Die Geschwindigkeit, mit welcher eine bestimmte Menge eines Körpers in der Zeiteinheit gelöst wird, nennt man Lösungsgeschwindigkeit. Die Lösungsgeschwindigkeit ist bei ein und demselben Körper in verschiedenen Richtungen verschieden, wie A. HAMBERG bei Calcit gezeigt hat, in 15 prozentiger Salzsäure wird viermal so viel auf der Fläche $2R$ als auf der des Grundrhomboeders gelöst. Die Unterschiede in der Lösungsgeschwindigkeit hängen von der Verdünnung der Säure ab. Es ist nicht immer leicht, das Maß für die Geschwindigkeit durch Zahlen auszudrücken, namentlich weil die Oberflächenbeschaffenheit sehr verschieden ist.

Im allgemeinen gilt für die Auflösung der Mineralien in Säuren dasselbe, was für die Auflösung von Metallen in Säuren gefunden wurde. Die Geschwindigkeit wird in jedem Momente der Größe der Berührungsfläche O und der Konzentration der Säure proportional sein. Ist der Säuretitre, welchen die Lösung zur Zeit t Null besitzt, a und also zur Zeit t, nachdem x Äquivalente Substanz in Lösung gegangen sind, $a-x$, so ist für die in der Zeit dt in Lösung gehende Menge dx der Substanz

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot O(a-x),$$

welcher Ausdruck integriert unter der Annahme, daß während der Auflösung die Oberfläche konstant erhalten wurde

$$ln \frac{a}{a-x} = KOt$$

wird, K ist der Geschwindigkeitskoeffizient (vergl. W. NERNST, Theoret. Chem., p. 571, IV. Aufl.).

A. HAMBERG[1] hat auch die Konzentration der Säure bei der Lösung von itrhomboedern berücksichtigt; eine doppelt so starke Säure löst nicht doppelt viel als eine schwächere in derselben Zeit, sondern viel weniger, und wenn n konzentrierte Säuren, die mehr als 25 % HCl enthalten, nimmt, so nimmt e Geschwindigkeit mit der Konzentration sogar ab, es hängt dies mit der Dis-iation der Salzsäure zusammen. Bei konzentrierten Lösungen wird der Calcit cht nur von freien Ionen H und Cl, sondern auch von undissoziierten Mole-len umgeben sein.

Die Lösungsgeschwindigkeit von Calcit haben V. GOLDSCHMIDT und FR. WRIGHT tersucht[2] und kommen zu dem Resultat, daß die Lösungsgeschwindigkeit un-leich ist für verschiedene Richtungen. Sie ändert sich für die gleiche ichtung mit der Gestalt des angegriffenen Körpers, sie ist abhängig von der Konzentration und Temperatur, und die relative Lösungsgeschwindigkeit ist über-dies nach der Richtung verschieden.

Starke Salzsäure löst stärker als gleich starke Salpetersäure, dagegen löst verdünnte Salzsäure langsamer als gleich verdünnte Salpetersäure.

J. G. BOGUSKI[3] und N. KAJANDER haben den Satz aufgestellt: Die Quantität er aus Marmor entwickelten CO_2 ist direkt proportional der Säurekonzentration demselben Zeitraume. Bei Einwirkung verschiedener Säuren, HCl, HBr, HNO_3, on gleicher Äquivalentkonzentration auf Marmor ist die Schnelligkeit der Kohlen-säureentwickelung gleich. Wenn N die Normalität der Säure, v der Gewichts-verlust in der Zeit t (in Sekunden), O die Größe der Oberfläche ist, so wäre also

$$\frac{v}{N \cdot t \cdot O} = k = \text{konstant.}$$

Nach V. GOLDSCHMIDT und FR. WRIGHT zeigt der Wert k unregelmäßige Schwankungen, sie ersetzen in obiger Formel die Größe O durch $G^{\frac{2}{3}}$, wobei G das Gewicht des Körpers ist.

Die mittlere Lösungsgeschwindigkeit des Calcits ist nach ihnen proportional der Zeit, der Oberfläche und der Normalität des Lösungsmittels.

Die Löslichkeit des Kalkspates in Säuren untersuchte W. SPRING.[4] Zwei-prozentige Säure greift isländischen Spat nur langsam an, alle Spaltungsebenen reagieren in gleicher Weise mit Salzsäure, Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure. Die Lösungsgeschwindigkeit von senkrecht zur Achse geschliffenen Flächen ist 1,13 von derjenigen der zur Achse parallelen Flächen bei 15°, dagegen betrug dieser Quotient bei 55° 1,14. Bei Anwendung von 10 % HCl fand W. SPRING[5] die Lösungsgeschwindigkeit für alle untersuchten Mineralien konstant, mit der Temperatur wächst sie rasch, aber bei verschiedenen Körpern in verschiedenem Grade. Die Lösungsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration der Säure. Bei einem gewissen, für die einzelnen Mineralien verschiedenen Säuretitre, hört jedoch diese Beziehung auf, die Geschwindigkeit wird Null.

Es wurden folgende Zahlen für die Lösungsgeschwindigkeiten in 10prozentiger Salzsäure bei 15° erhalten:

Witherit	1,284
Cerussit	0,757
Aragonit	0,476
Azurit	0,326
Malachit	0,231
Smithsonit	0,087
Dolomit	0,025

1 Geol. Fören. 1890, 12 und 1895, **17**. — 2 N. J. f. Min. Beil. Bd. **18**, 1904. — 3 Berl. Ber. 1876, **9**; 1877, **10**, 34. — 4 Bull. soc. chim. Paris 1889, **49**, 3. — 5 Ann. soc. géol. Belg. **18**, 1890.

Nach A. A. NOYES und W. R. WHITNEY[1] ist im allgemeinen die Aufl geschwindigkeit eines festen Stoffes in jedem Augenblicke der Differenz zw der Konzentration der Sättigung und der im betreffenden Momente herrsc Konzentration proportional. An der Grenzfläche zwischen Kristall und l herrscht immer die Konzentration der Sättigung und es wäre demnach die L geschwindigkeit durch die Diffusionsgeschwindigkeit des in der Grenzschi gesättigter Lösung befindlichen Stoffes in das Innere der Lösung hinein b

Nach L. BRUNER und ST. TOLLOCZKO[2] hängt die Auflösungsgeschwin fester Körper von ihrer Diffusionsgeschwindigkeit ab, eine messbare Realis der Wechselwirkung zwischen festen Stoffen und ungesättigter Lösung er unmöglich. Die realisierte Wechselwirkung besteht vielmehr aus der W zwischen festem Stoff, gesättigter Lösung und ungesättigter Lösung. Vergl Auflösungsgeschwindigkeit auch die dies bestätigende Arbeit von ER. BRU

Nach der Theorie der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit von W. N stellt sich in der Grenzschicht das Gleichgewicht mit großer Geschwin her, dagegen erfolgt der Ausgleich durch Diffusion langsam. Die Geschwindi konstante K der Auflösung ist nach ihm in diesen Fällen bei guter Rührung anderes als der Quotient $\frac{D}{\delta}$ aus dem Diffusionskoeffizienten D der Säure u Dicke δ der an der Oberfläche des festen Körpers adhärierenden Flüssi schicht, in der die Diffusion stattfindet.

Die Mechanik des Lösungsprozesses hat V. GOLDSCHMIDT[5] st Die Teilchen A (Calcit) und B (Salzsäure) wirken chemisch aufeinander, ihre Wirkung eine qualitative ist, bedingt durch die Eigenart der Atome A u Wegführung der gelockerten Teilchen erfolgt durch Diffusion, Reaktionsstr und Wärmeströmung.

Bei Einwirkung von HCl auf Calcit wirken Qualität der beiden Stoff Richtung. Die Strömung von B zu A hängt nach ihm ab von der Ric von der Natur der Fläche A, von der Zahl der berührenden B-Teilchen der Heftigkeit der Molekularbewegung, dem Widerstande des Lösungs und der Lösungsgenossen.

F. RINNE kommt zu dem Resultat, daß bei Gipsplatten sich verschi Felder der geringeren oder größeren Löslichkeit unterscheiden lassen (C blatt f. Min. 1904, 120).

Kapitel XX.

Lösungen von Mineralien in der Natur.

Durch die Einwirkung der Atmosphärilien Sauerstoff, Kohlensäure, W welche Wirkung man auch in einfache und komplizierte Verwitterung eingete werden Bestandteile von Mineralien in Lösung gebracht; es entstehen H Oxyde und Salze, Silikate, Karbonate, Sulfate, Phosphate und diese finde in den zirkulierenden Wässern in kleinen Mengen. Diese verdünnten Lös in denen die Salze teilweise in Ionen zerlegt sind, werden nun auf die ralien auch in tieferen Schichten einwirken und Zersetzungen herbeiführer durch ihr Gehalt fortwährend sich ändert.

[1] Z. f. phys. Chem. XXIII, 1897, 686. — [2] Z. f. phys. Chem. XXXV, 1900, 283. — XVLII, 1904, 56. — [4] Theoret. Chem. 572, 4 Aufl.; Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 53; E. BRUN 88 (1904), **51**, 95 (1905); vergl. auch K. DRUCKER, ebenda **36**, 201 u. 693 (1901); L. und A. TOLLOCZKO, ebenda **35**, 183 (1900); Z. f. anorg. Chem. **28**, 314 (1901), **35**, 23 — [5] Z. f. Krist. 1904, **38**, 656.

Die Gewässer steigen und sinken fortwährend und dadurch entstehen Be-
gungen, auf welche C. R. VAN HISE aufmerksam gemacht hat. Seiner Ansicht nach
kt das Wasser nicht nur durch seinen chemischen Energiegehalt, sondern auch
rch Bewegung; diese entsteht durch lokale Temperaturänderungen und dadurch
rvorgerufene Dichtigkeitsdifferenz des Wassers, durch Neubildung freier Räume
nerhalb des Gesteins, durch Änderung der Viskosität, welche abhängig ist von
r Temperatur und dem Gehalt an gelösten Stoffen. Der Grund der Bewegungen
s Wassers ist also ein mechanischer oder auch Temperaturänderung, oder die
nderung des Gehaltes an löslichen Salzen.[1]

Die Lösungen nehmen in verschiedenen Schichten verschiedenen Druck und
rschiedene Temperatur an, und ihre Wirkung wird daher quantitativ verschieden
in. Viele Mineralien, die bei atmosphärischem Druck und der normalen
emperatur kaum löslich sind, werden in tieferen Schichten leicht löslich, da
iese Faktoren steigen.

Umgekehrt, wenn Wasser, für bestimmten hohen Druck und hohe Temperatur
it einer Substanz gesättigt, in höhere Erdschichten gelangt, so muß ein Teil der
elösten Stoffe wieder zum Absatze gelangen und neue Mineralien werden sich bilden.

Da nun nach dem Gesetze der Massenwirkung die chemische Wirkung eines
eden Stoffes proportional seiner wirksamen Masse ist, so wird auch die Zeit,
ährend welcher eine Lösung zirkuliert, von Einfluß sein; weil, je größer die
Zeit ist, während welcher die Lösung einwirkt, je größer die wirksame Masse ist.

In der Natur treten, wie früher betont, fortwährend Veränderungen der
Lösungen auf, welche dadurch Mineralbildungen zum Absatz bringen können; hier
pielen die W. NERNSTschen Gesetze der Löslichkeit eine Rolle, denn wenn Lösung
ustande gekommen ist, so wird durch Abscheidung von Stoffen oder durch Ver-
nderung der Lösung die Löslichkeit beeinflußt,[2] ganz abgesehen von der Ver-
nderung der Lösung bei Druck und Temperatur. Gerade der so häufige Gehalt
n Kohlensäure in Gewässern schwankt mit letzteren Faktoren.

Eine große Rolle spielt bei natürlichen Vorgängen der Gehalt der Lösung
n freier Kohlensäure, der aber nicht nur von Temperatur und Druck abhängig
t, sondern der auch wechseln kann, wenn diese freie Kohlensäure durch eine
ndere Substanz gebunden wird, die ein schwer lösliches Karbonat zu bilden
ermag. Der Einfluß des Druckes ist hier ein sehr großer.

Hierbei wird es sich ereignen, daß ein Stoff zwischen zwei Lösungsmitteln
erteilt sein wird, z. B. zwischen einer flüssigen und gasförmigen Phase oder auch
rischen zwei flüssigen; versteht man unter Teilungskoeffizienten eines Stoffes
rischen zwei Lösungsmitteln das Verhältnis der räumlichen Konzentrationen des
elösten Stoffes in beiden Phasen, so sind folgende Sätze von Wichtigkeit: 1. Be-
tzt der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Molekulargewicht,
ist der Teilungskoeffizient bei gegebener Temperatur unabhängig von den Kon-
ntrationen konstant. 2. Bei Gegenwart mehrerer gelösten Stoffe verteilt sich
de einzelne Molekulargattung so als ob die anderen nicht zugegen wären.
Befindet sich der gelöste Stoff nicht in einem einheitlichen Molekularzustande,
ndern ist er dissoziiert, so gilt der erste Satz für jede der durch Dissoziation
tstandenen Molekülarten.[3]

Löslichkeitsgesetze. — Die Löslichkeit hängt von der Natur des be-
effenden Körper ab, sie hängt ferner ab von der Natur des Lösungsmittels,[4] von
emperatur und Druck. Hierbei spielen für Elektrolyte die W. NERNSTschen
öslichkeitsgesetze eine wichtige Rolle: Die Löslichkeit eines Salzes sinkt bei
egenwart eines zweiten mit gemeinschaftlichem Ion, sie steigt häufig bei Gegen-

[1] Bull. geol. soc. of America IX, 1898, 269. — [2] Vergl. hierüber besonders Beispiele bei
. OSTWALD, Wissensch. Grundlagen der analytischen Chemie, 4. Aufl., 1904; Grundlinien der
org. Chemie, 2. Aufl., 1904. — [3] W. NERNST, Theoret. Chem., 4. Aufl., p. 482. — [4] W. NERNST,
heoret. Chem., 4. Aufl., 455, 270, 374.

wart eines Salzes, welches mit dem ersten kein Ion gemeinsam hat und welches mit den Ionen des ersten zu undissoziierten Molekülen oder Komplexen zusammentreten kann.

Die Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges ist meistens in verdünnten Lösungen proportional der Konzentration jeder der Substanzen, die an ihm teilnehmen oder deren zweiter oder dritter Potenz. Sie hängt außerdem sehr stark von der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels ab.

Das Löslichkeitsprodukt (aus den Konzentrationen der Ionen eines Salzes in seiner gesättigten Lösung) hat denselben Wert, gleichgültig ob andere Substanzen gleichzeitig mit dem Salze in der Lösung vorhanden sind oder nicht. Die Anwesenheit eines zweiten Salzes mit einem gemeinschaftlichen Ion verändert daher die Löslichkeit des ersteren.[1]

Die Löslichkeitserhöhung ist um so bedeutender, je größer der Betrag der sich auf die letztere Art bildenden Substanz ist.

A. A. Noyes hat als Beispiel der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung die Abnahme der Löslichkeit von Bleichlorid durch die Chloride von Mg, Ca, Zn und Mn angeführt, ebenso wirkt Zusatz der Chloride zweiwertiger Metalle Mg, Ca, Ba, Mn, Zn, Cu gleich stark erniedrigend, da auch diese Stoffe in äquivalenten Lösungen nahezu gleich dissoziiert sind.[2] Das kann bei Umsetzungen in der Natur durch Chloride, z. B. bei der Einwirkung letzterer auf Calciumkarbonat, seine Anwendung finden.

Wenn z. B. in einer Lösung von Calciumkarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser eine Veränderung dadurch eintritt, daß Chlornatrium, Chlormagnesium oder die Sulfate von Na und Mg hinzutreten, so muß sich nach dem eben Gesagten die Löslichkeit ändern. Wenn jedoch, wie dies ebenfalls in der Natur vorkommt, ein zweites Karbonat hinzutritt, etwa $MgCO_3$, so muß Calciumkarbonat ausfallen, da die Löslichkeit vermindert wird. Beim Zutritt der Chloride oder Sulfate bildet sich nämlich undissoziiertes $CaCl_2$ oder $CaSO_4$ in Lösung aus $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen und den fremden Cl'- resp. SO''_4-Ionen. Da $Ca^{\cdot\cdot}$ kleiner wird, so kann folglich die Menge von HCO'_3-Ionen durch Auflösung von $CaCO_3$ weiter steigen, bis für die Gleichung

$$[CaCO_3] + H_2O + CO_2 = Ca^{\cdot\cdot} + 2\,HCO'_3$$

eine Gleichgewichtskonstante k erreicht ist. Werden aber durch ein zweites Karbonat fremde CO_3''- resp. HCO'_3-Ionen hinzugeführt, so wird k überschritten und $CaCO_3$ fällt aus. Viele Mineralbildungen beruhen auf dieser Löslichkeitsveränderung; so erklären wir uns auch die Barytbildung. Das Baryumsulfat ist in Chlormagnesium löslich, wenn nun ein Salz zu der Lösung tritt, welches ein gemeinschaftliches Ion hat, z. B. ein anderes Sulfat, so wird der Baryt zum Absatz gelangen. Im letzteren Falle hatte sich beim Zusatz von Chlormagnesium aus $Ba^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'$ undissoziiertes $BaCl_2$ gebildet, neben $Ba^{\cdot\cdot}$- und SO''_4-Ionen, die sich durch Mehrlösung von $BaSO_4$ bilden. Tritt aber dann das SO_4-Ion in großen Mengen durch andere Sulfate hinzu, so wird $Ba^{\cdot\cdot} \times SO''_4 = k$ überschritten und daher fällt $BaSO_4$ aus.

Es gibt aber auch Ausnahmefälle, in denen die Löslichkeit eines Salzes durch Zusatz eines gleichionigen Salzes nicht erniedrigt, sondern gesteigert wird; in diesem Falle läßt sich aber nach Le Blanc und A. A. Noyes die Bildung komplexer Ionen nachweisen.[3]

Der allgemeine Fall der Reaktion zwischen beliebig vielen festen Salzen und ihrer Lösung wird durch den Satz beherrscht, daß die aktive Masse der festen Stoffe konstant ist.

---

1 Vergl. Handbuch der angewandten physikalischen Chemie: W. Böttger, Physikal. chem. Grundsätze u. Methoden der analyt. Chemie. Einen guten Vorlesungsversuch siehe bei A. A. Noyes u. A. Blanchard, Z. f. phys. Chem. XXXVI, 26, 1901. — 2 W. Nernst, l. c., p. 520; W. Nernst u. A. A. Noyes, Zeitschr. f. physik. Chem. VI, 241 (1890), IX, 603 (1892), XXVI, 152 (1898). — 3 Z. f. phys. Chem. XI, 1890, 385; auch XV, 1894, 694.

Massenwirkung bei natürlichen Lösungsprozessen.

Die Mineralien sind überall mit Agenzien (Lösungen oder Atmosphärilien) Berührung, die eine chemische Einwirkung auf sie ausüben. Man kann ähnhe Einwirkungen, wie sie die Natur hervorbringt, auch durch entsprechende eaktionen im Laboratorium erzeugen und auf nassem Wege künstliche Mineralien rstellen. Eine Aufzählung der einschlägigen Beobachtungen ist hier natürlich cht beabsichtigt. Die Prozesse sind sehr häufig reversibel, indem z. B. Leucit $AlSi_2O_6$ durch Chlornatrium in Analcim und umgekehrt, letzterer durch Chlorlium in Leucit zurückgeführt wird. Doch ist die Umwandlung eines Salzes in n anderes um so leichter durchführbar, je löslicher das erste im Verhältnis zum ndern ist. Calcit wird durch Einwirkung von Chlorblei zu $PbCO_3$ umgewandelt, er umgekehrte Prozeß ist aber schwerer durchführbar. $CaCO_3 + PbCl_2$ ist bei edriger Temperatur bei natürlichen Bedingungen instabil, $PbCO_3 + CaCl_2$ stabil, ie aus den natürlichen Umwandlungsvorgängen hervorgeht, da sich oft Pseudoorphosen von Bleikarbonat nach Calcit bilden und nicht umgekehrt. Im allemeinen hängt dies bei der Reaktion

$$\left[\underset{\text{fest}}{CaCO_3}\right] + \underset{\text{gelöst}}{PbCl_2} \rightleftarrows \left[\underset{\text{fest}}{PbCO_3}\right] + \underset{\text{gelöst}}{CaCl_2}$$

on dem Mengenverhältnis der CO''_3-Ionen zu den Cl'-Ionen in der vorhandenen ösung und davon ab, ob dieses Mengenverhältnis größer oder kleiner als die leichgewichtskonstante für obige Reaktion ist. (Vgl. A. Findlay, Z. f. phys. hemie XXXIV, 1900, 409, 435, siehe auch unter reciproke Salzpaare. Nach Findlay ist bei der umkehrbaren Reaktion:

$$\underset{\text{fest}}{PbSO_4} + \underset{\text{gelöst}}{2\,NaJ} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{PbJ_2} + \underset{\text{gelöst}}{Na_2SO_4}$$

e Gleichgewichtskonstante $\frac{C^2_{\text{Iodionen}}}{C_{\text{Sulfationen}}}$ bei 25° zwischen 0,25—0,30 gelegen.)

Natürliche und künstliche Bildung von Mineralien aus wässerigen Lösungen.

Obgleich bezüglich der Bildung und Umwandlung von Mineralien und ihrer ubildung ein großes Material vorhanden ist, so können doch dieselben zum ößten Teile hier nicht herangezogen werden, da die Versuche meist nur qualiiver Natur sind; auch die Temperaturen der Umwandlung sind nicht bestimmt. lbst für die zahlreichen Versuche J. Lembergs gilt dies; in den meisten Fällen ırde kein Gleichgewicht erreicht und es sind meistens bei der Umbildung keine sättigten Lösungen verwendet worden. Es wird Sache weiterer genauerer Verche sein, um die Vorgänge bei Umwandlung von Silikaten, die von größerer ologischer Wichtigkeit sind, vom physikalisch-chemischen Standpunkte zu prüfen. ıs bisher vorliegende Material ist in den Werken von L. Bourgeois, G. Bischoff, Brauns, C. Doelter, F. Fouqué und A. Michel-Lévy einzusehen.

In der Natur bilden sich viele Mineralien aus den zirkulierenden Lösungen ırch doppelte Umsetzung; aus konzentrierten Lösungen bilden sich keine guten istalle, sondern nur kristallinische Niederschläge, wir haben es in der Natur er oft mit äußerst großen Verdünnungen zu tun. Will man solche Reaktionen ı Laboratorium nachahmen, so muß man verdünnte Lösungen nehmen und eselben sehr langsam durch Diffusion aufeinander einwirken lassen. Ganz denlben Zweck erreicht man, wenn man Lösungen auf feste schwerlösliche Körper rken läßt, wie dies in der Natur ziemlich allgemein der Fall ist. Auf diese eise stellte ich aus schwefelwasserstoffhaltigem Wasser und $PbCl_2$ resp. $AgCl$ etc. eiglanz, Silberglanz und andere Mineralien der Sulfidgruppe dar.

Nehmen wir das bekannte Beispiel

$$BaSO_4 + K_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + K_2SO_4,$$

worin $BaSO_4$ und $BaCO_3$ fest, die beiden anderen Salze gelöst sind; wir können mit Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation die Reaktion nach der Gleichung

$$BaSO_4 + CO''_3 \rightleftarrows BaCO_3 + SO''_4$$

verlaufen lassen. Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes kommen wir zu dem Schlusse, daß im Gleichgewicht das Verhältnis der gelösten SO''_4-Ionen zu dem CO''_3-Ionen konstant sein muß. Die Gesamtmenge von in der Lösung befindlichem Sulfat muß in einem konstanten Verhältnis zum Karbonat stehen.[1] Bei Gegenwart von festem $BaCO_3$ und $BaSO_4$ muß das Produkt von Ba-Ionen und CO_3-Ionen und dasjenige von Ba-Ionen und SO_4-Ionen konstant sein.

W. Nernst[2] bemerkt, daß, wenn ein gelöstes Salz so merklich hydrolysiert ist, daß die Löslichkeitsgrenze eines Bestandteiles (also der Base oder der Säure des Salzes) überschritten wird, so entsteht Trübung, es scheiden Eisensalze Eisenhydroxyd, Silikate Kieselsäure aus. Um klare Lösungen zu erhalten, muß man einen Überschuß von Säure, im zweiten Falle von Basis zusetzen.

Die Doppelsalze sind die isolierten Punkte der Mischungsreihe, welche die Komponenten bilden; diese zerfallen bei ihrer Auflösung fast gänzlich in die Einzelsalze und es sind ihre Ionen demgemäß einfach die der Komponenten.[3]

Sehr wichtig sind auch diese Verhältnisse bei den Veränderungen der Erdrinde, die ja zumeist aus Silikaten bestehen. Versuche von J. Lemberg werfen hierauf viel Licht. Leider handelte es sich zumeist um qualitative Versuche, so daß die Resultate vom Standpunkt der physikalischen Chemie bis jetzt nicht gut verwertbar sind. Hierbei wie bei den natürlichen Vorgängen handelt es sich um Mineralbildung durch doppelte Umsetzung. Es wäre von Interesse, die Verhältnisse genauer nach der modernen physikalisch-chemischen Gleichgewichtslehre zu erforschen, was bisher fast gar nicht geschehen ist, da die Massenwirkungskonstanten nicht bestimmt sind.

Bildung von Mineralien durch doppelte Umsetzung. — In der Natur bilden sich Mineralien durch gegenseitige Einwirkung verdünnter Lösungen, es tritt Fällung der Verbindung ein, welche je nach dem Grade der Verdünnung oder der Langsamkeit des Vorganges mehr oder weniger gut kristallisiert (vgl. p. 195).

Konzentrierte Lösungen geben zunächst metastabile amorphe oder sehr fein kristalline Fällungen; wir sahen, wie dieselben in Kristalle übergeführt werden können. E. Frémy benutzte zur Trennung verdünnter Lösungen poröse Scheidewände aus Ton. Ähnliche Vorgänge können auch in der Natur stattfinden, wenn sehr verdünnte Lösungen aufeinander langsam einwirken, z. B.[4]

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,NaCl.$$

Man kann auf diese Weise auch künstlich Barytkristalle erzeugen.

In der Natur verlaufen wahrscheinlich die Prozesse in analoger Weise, wie wir sie künstlich durch Diffusion erzeugen; so hat zuerst F. Drevermann, indem er auf dem Boden eines Glases, in welchem er ein zweites mit Kaliumbichromat aufgestellt hatte, Bleinitrat ausbreitete, beide in ein drittes stellte und das Ganze mit Wasser füllte, das chromsaure Blei (Krokoit) kristallisiert erhalten.[5] In ähnlicher Weise ließ ich auf schwer im Wasser lösliche Metallsalze eine Schwefelwasserstoffatmosphäre wirken. Fällungen, die in langsamer Weise verlaufen, sind

[1] W. Nernst, Theor. Chem. 4. Aufl. p. 526. — [2] W. Nernst, l. c., p. 528. — [3] W. Nernst, l. c., p. 530. — [4] Über diese Reaktion vergl. J. van't Hoff, Vorl. I, p. 153. — [5] C. Doelter, Chem. Mineralogie, p. 166.

ı sehr häufig und viele Mineralien sind auf diese Weise gebildet. Ausführlicher st dies auf der Grube »Güte des Herrn«, durch G. LATTERMANN[1] am Schwerspat tudiert worden. Barytkristalle entstehen häufig auch aus Lösungen, die außer aryumsulfat noch Chlormagnesium enthielten, wenn letzteres der Lösung durch ustausch gegen Alkalien des benachbarten Gesteins entzogen wird. Bei solchen nd anderen ähnlichen Fällen ist es nicht notwendig, anzunehmen, daß beide Gewässer sich unmittelbar, bevor sie zum Kristallisationsort des Baryts gelangen, ermengen; dies kann weitab davon erfolgen.[2]

Die Gründe, warum in der Natur sich schöne Kristalle bilden, während im aboratorium die leichter lösliche metastabile Form sich ausscheidet, liegen in er starken Verdünnung der Lösungen, der langsamen Reaktion und besonders rer langen Zeitdauer.

Den Fall doppelter Umsetzung aus Salzpaaren hat J. H. VAN'T HOFF in dem früher angegebenen Beispiel besonders behandelt. Nimmt man z. B. die Umsetzung

$$NaCl + KNO_3 \rightleftarrows KCl + NaNO_3,$$

so wird in der Lösung die elektrolytische Dissoziation zu berücksichtigen sein, la die Salze in der Lösung in Ionen gespalten sind; in der gemischten Salzösung sind vier Lösungen der betreffenden Salze entstanden. J. H. VAN'T HOFF[3] at die Gleichgewichtsbedingungen für obige Reaktionen näher untersucht und chließt, daß Gleichheit in den Konzentrationsprodukten der gespaltenen Teile eziproker Salzpaare in der Lösung vorhanden sein muß, wenn Gleichgewicht errschen soll.

Von größerer Wichtigkeit sind die Vorgänge, die sich neben der Lösung vollehen nämlich die Frage, was mit den Bodenkörpern geschieht. Ich will darin en Ausführungen W. MEYERHOFFERS[4] folgen:

Reziproke Salzpaare.

Salzpaare, die wechselseitig auseinander durch doppelte Umsetzung entstehen önnen, werden als reziproke bezeichnet, z. B. die früher erwähnten $NaCl + KNO_3$ nd $KCl + NaNO_3$. Bei einer und derselben Temperatur können beide Salzpaare[5] icht nebeneinander im festen Zustande im Gleichgewichte sein; nur das eine aar ist bei einer beliebigen Temperatur stabil, das andere ist labil und muß ı das erstere übergehen. Nur bei einer Temperatur, der Umwandlungsemperatur, können alle vier Salze nebeneinander im Gleichgewichte bestehen. enseits dieser Temperatur tritt für die beiden Salzpaare ein entgegengesetztes 'erhältnis ein, das früher stabile Paar ist nunmehr das labile und umgekehrt. ei obigem Beispiele ist bei Temperaturen bis 100° das Paar $NaCl + KNO_3$ as stabile. Zu beiden Seiten der Umwandlungstemperatur ist aber nicht bloß in reziprokes Salzpaar, sondern es sind auch noch je zwei Gruppen von je drei alzen im stabilen Zustand existenzfähig; solche Gruppen von drei Salzen nennt V. MEYERHOFFER »Triaden«. Bei einer beliebigen Temperatur sind zwei Salziaden stabil, die beiden anderen labil. Bei Zusatz von Wasser sind die Gleichewichtskurven noch etwas zahlreicher.

Der Umwandlungspunkt der reziproken Salzpaare ist dann nämlich ein Sexıpelpunkt, weil daselbst vier Salze, Lösung und Dampf nebeneinander bestehen;

---

[1] Jahrb. d. pr. geol. Anstalt 1888, p. 259; vergl. R. BRAUNS, Chem. Mineral., p. 359. — J. LEMBERG, Z. d. geolog. Ges. 1876, **28**, 535. — [3] Vorlesungen I, p. 156. — [4] Berl. Ber. **37**, 904, 262. — [5] J. VAN'T HOFF, Et. dynamique chim. 1884, p. 145; Z. f. phys. Chem III, 782 889); W. MEYERHOFFER, W. Ak. Ber. 1895, 840; Z. f. phys. Chem. **28**, 453 (1899), **38**, 307 901) und Berl. Ber. **37**, 1904, 261; W. MEYERHOFFER u. A. SAUNDERS, Z. f. phys. Chem. XXXI, o, 1899.

es treten in diesem Punkte sechs vollständige Gleichgewichte ein, die aus fünf Phasen bestehen.[1] Kehren wir zu obigem Beispiel zurück, so kann man sagen, daß aus der Lösung von $KCl + NaNO_3$, falls sehr wenig Wasser zugesetzt wird, so daß es die beiden Salze KCl und $NaNO_3$ nicht ganz zu lösen vermag, $NaCl + KNO_3$ herausfallen und schließlich wird dies allmählich weiter gehen, bis nur noch dieses letztere Salzpaar nebst der gesättigten Lösung vorhanden ist.

Es dürfte auch für uns die Erforschung der Stabilität reziproker Salzpaare wichtig sein. Das Salzpaar $NaCl + KNO_3$ ist bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 100° stabil, daher werden $NaNO_3 + KCl$, miteinander zusammengebracht, aufeinander einwirken und das zweite Paar bilden. Im trockenen Zustand (der aber in der Natur kaum in Betracht kommt) dauert die Umwandlung sehr lange, durch geringem Wasserzusatz wird sie beschleunigt. Wenn man nur so wenig Wasser zusetzt, daß es KCl und $NaNO_3$ nicht ganz zu lösen vermag, wird schließlich nur das stabile Salzpaar $NaCl + KNO_3$ nebst gesättigter Lösung der Salze vorhanden sein. Die beiden Salze verhalten sich also anders, wenn sie sich in der Lösung und wenn sie sich neben der Lösung befinden. Man bezeichnet unter Bodenkörperlösung eine Lösung, die mit dem festen überschüssigen Salzpaar in Berührung steht; eine Bodenkörperlösung wie $KCl + NaNO_3$ geht allmählich in die stabile Bodenkörperlösung $NaCl + KNO_3$ über.[2]

Es kann auch zur Ausscheidung eines dritten Salzes aus der Bodenkörperlösung des stabilen Salzpaares kommen. Gewisse stabile Salzpaare verhalten sich, mit ein wenig Wasser zusammengebracht, anders als das frühere Beispiel $NaCl + KNO_3$, indem sie noch ein drittes Salz ausscheiden; so scheiden nach W. Meyerhoffer[3] $NaNO_3 + NH_4Cl$ oberhalb 5°, mit Wasser in Berührung gebracht, NaCl ab. Das Temperaturintervall, in welchem die Ausscheidung des dritten Salzes vor sich geht, wird Umwandlungsintervall des betreffenden Salzpaares genannt. Falls aus einer Bodenkörperlösung ein drittes Salz sich abscheidet, z. B. im obigen Falle NaCl, so muß in der Lösung eine dem abgeschiedenen NaCl äquivalente Menge von NH_4NO_3, also des vierten Salzes, zurückbleiben. Die Lösung enthält einen Überschuß an dem Salze, das nicht am Boden liegt, hier also NH_4NO_3.

Damit die Lösung Überschuß an dem letztgenannten Salze enthalten kann, muß eben NaCl ausfallen. Bringt man die beiden Salze, von denen wir diesmal ausgegangen sind, nämlich $NaNO_3 + NH_4Cl$ mit Wasser in Berührung, welches schon NH_4NO_3 enthält, so würde sich entsprechend weniger NaCl absondern.

Die Theorie der reziproken Salzpaare haben wir übrigens in einigen Fällen auch bei Schmelzen bereits anwenden können und es werden dadurch manche Synthesen erklärlich, bei Silikaten namentlich die Granatbildung unter Zuhilfenahme von Manganchlorid oder Magnesiumchlorid (vergl. p. 116), doch fehlen noch die einschlägigen genauen Löslichkeitsbestimmungen.

Was wässerige Lösungen anbelangt, so sind die Schwierigkeiten geringer als bei Schmelzen. Bei trockenen Schmelzen, namentlich solchen aus vielen Komponenten, vollziehen sich ja teilweise auch Reaktionen, die auf doppelte Umsetzung zurückzuführen sind, aber oft komplizierter Natur sein müssen und nicht immer durch einfache Formeln darstellbar sind.

Es ist wahrscheinlich, daß diese Betrachtungen auf viele Reaktionen, die in der Natur in wässerigen Lösungen vor sich gehen, Anwendung finden können und auch auf viele Umwandlungsversuche an Mineralien, doch sind die näheren Bedingungen bezüglich der Stabilität und der Umwandlungsintervalle nicht studiert

---

1 W. Meyerhoffer, Berl. Ber., l. c.; Wiener Akad. Sitz.-Ber. **104**, 1895, 842. Vergl. Handbuch der angewandten physikal. Chemie: W. Meyerhoffer, Die Staßfurter Salze; A. Findlay, Die Phasenregel und ihre Anwendungen. — 2 W. Meyerhoffer, Berl. Ber. **37**, 1. 261 — 3 W. Akad. Bericht **104**, 1895, 840.

ıd dürften derartige Untersuchungen, die denen J. H. VAN'T HOFFS, W. MEYER-OFFERS u. a. an ozeanischen Salzablagerungen entsprechend zu behandeln[1] wären, amentlich bei Silikaten noch größere Schwierigkeiten bieten. J. LEMBERG[2] wanelte, wie früher bemerkt, Leucit $KAlSi_2O_6$ durch NaCl in Analcim um, es ildete sich (vergl. p. 201) KCl und $NaAlSi_2O_6 + H_2O$; die umgekehrte Reaktion t aber viel schwerer durchzuführen, da sich $NaAlSi_2O_6 + KCl$ schwerer in das rste Salzpaar $KAlSi_2O_6 + NaCl$ umsetzt.

Der erstgenannte Versuch gelang sowohl bei 180—195° in zugeschmolzenen lasröhren als auch bei Zimmertemperatur, doch wird die Umwandlung durch rhitzen sehr begünstigt. Bei dem umgekehrten Versuche, bei welchen $NaAlSi_2O_6$ ı Leucit zurückgeführt werden sollte, wurden Lösungen von K_2CO_3 und in inem Falle auch KCl verwendet, auch dieser gelang. Durch Glühen des Analim wird die Fähigkeit der Umsetzung herabgemindert. Andere Versuche wurden it $CaCl_2$-Lösung angestellt, wobei sich ergab, daß bei Leucit die Umsetzung icht gelingt, trotz sechsmonatlicher Behandlung, während sie bei Analcim teilreise gelingt.

Andere Versuche J. LEMBERGS, welche in derselben Weise zu behandeln ären, beziehen sich um nur einige Beispiele zu erwähnen,[3] auf Umwandlung on Orthoklas in Analcim durch Natriumkarbonatlösung, auf Umwandlung von lephelin, dann von Vesuvian durch $CaCl_2$ und $MgCl_2$-Lösungen. Von Interesse äre es auch, analoge Versuche mit Orthoklas, Leucit etc. im Schmelzflusse uszuführen.

Ähnliche Fälle sind nach derselben Methode zu prüfen. Für manche ist ies ja durch bisherige Untersuchungen festgestellt, z. B. für Anhydrit und Gips, elche durch Karbonatlösungen in $CaCO_3$ umzuwandeln sind.

Zur näheren Beurteilung dieser wichtigen Fragen wäre nun die Stabilität er Salzpaare zu prüfen; wir wollen den angeführten Fall nehmen: Umwandlung es Leucits durch NaCl, dann haben wir zu prüfen, ob das Salzpaar

$KAlSi_2O_6 + NaCl$ oder das Salzpaar
$NaAlSi_2O_6 + KCl$

as stabilere ist.

Zur Bestimmung, welches der Salzpaare das stabilere ist, müßte die Mehode W. MEYERHOFFERS[4] in folgender Weise angewandt werden:

»Man bereitet zwei bei 100° gesättigte Lösungen von NaCl + KCl und inem Überschuß von beiden festen Salzen. Zu der einen dieser Bodenkörper-ösungen wird K-Leucit, zu der anderen Natron-Leucit hinzugefügt und zwar in olcher Menge, daß selbst, wenn z. B. in der ersteren Lösung der ganze Kalieucit durch das am Boden liegende NaCl zu Natron-Leucit umgewandelt werden oll, dennoch überschüssiges NaCl zurückbleiben soll. Diese beiden Lösungen üßten unter Schütteln bei etwa 100° digeriert werden und dann würde enteder in der ersten Lösung mit K-Leucit dieser verschwinden und in der zweiten ösung der Natron-Leucit intakt bleiben oder das umgekehrte würde eintreten, r K-Leucit der ersten Lösung wäre intakt geblieben und der Na-Leucit der eiten würde verschwinden.«

Neben dem Salzpaar $KAlSi_2O_6 + NaCl$ existieren folgende Triaden:

---

1 J. H. VAN'T HOFF, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Braunschweig 1905. rgl. Handbuch der angewandten physikal. Chemie: W. MEYERHOFFER, Die Staßfurter Salze. — Z. d. geolog. Ges **28**, 1876, 539, 612, vergl. auch ibidem **39**, 1887, 506. — 3 Vergl. auch Arbeiten S. THUGUTTS. Derselbe konstatierte den bedeutenden Einfluß der Konzentration der ewandten Lösungen auf die Umsetzungen der Silikate. (Mineralchemische Studien, Dorpat)1 und N. J. f. Min. Beil. Bd. IX, 1894, 554.) — 4 Ich verdanke dies einer freundlichen flichen Mitteilung des Herrn Prof. Dr. W. MEYERHOFFER, welchem ich hiermit dafür inen Dank ausspreche.

1) Triade $KAlSi_2O_6 + NaCl + KCl$
2) „ $KAlSi_2O_6 + NaCl + NaAlSi_2O_6$,

aus dem anderen Salzpaar existieren entsprechend

3) Triade $NaAlSi_2O_6 + KCl + NaCl$,
4) „ $NaAlSi_2O_6 + KCl + KAlSi_2O_6$.

Da die Verhältnisse so gewählt sind, daß $NaCl + KCl$ selbst i Umwandlung zurückbleiben müssen, so kann nun entweder Triade 1 oder vorhanden sein und daraus ergibt sich, welches Salzpaar das stabile is wird vorausgesetzt, daß sich die beiden Silikate nicht mischen, was a Analysen J. LEMBERGS zufolge nicht der Fall ist. Seine Versuche sind züglich der Umwandlung nicht entscheidend, obgleich aus denselben ‹ wisse Wahrscheinlichkeit, daß $NaAlSi_2O_6 + KCl$ das stabilere Paar ist, geht; neue Versuche sind in dieser Hinsicht nötig, und ich beabsichtig nach der angegebenen Methode W. MEYERHOFFERS auszuführen. Auch fü Umwandlungsversuche von Mineralien und auch für die Angreifbarkeit d lichen Silikate in Salzlösungen wie auch in kohlensäurehaltigem Wasse einschlägige Versuche nötig. Viele Pseudomorphosen des Mineralreiches auf doppelter Umsetzung, wie z. B. die auch künstlich durchgeführte l lung des Flußspats (CaF_2) in Calcit ($CaCO_3$) durch Behandlung in So bei 100—150°.[1] Bei manchen ist allerdings der Vorgang ein sehr kom und besteht aus einer Reihe von doppelten Umsetzungen.[2]

Zu erwähnen sind hier noch die Umwandlungen der Karbonat Chloride. Der Ausgangspunkt der Bildung von Karbonaten ist der koh Kalk; dieser wird durch Chloridlösungen in die anderen bekannten F Mg-Karbonate Siderit, Manganspat, Dolomit etc. umgewandelt. (Über die keit der Karbonate in kohlensäurehaltigem Wasser wird unten berichtet.)

Behandelt man $CaCO_3$ mit $PbCl_2$-Lösungen, so bildet sich Blei und sind Pseudomorphosen von Cerussit nach Calcit bekannt (vergl. p.

$$CaCO_3 + PbCl_2 \rightleftarrows PbCO_3 + CaCl_2.$$

Hier wäre in ähnlicher Weise die Stabilität der Salzpaare zu unte doch könnten Störungen durch isomorphe Mischungen eintreten, die a bei der Synthese sich nicht bildeten. Auch die reversiblen Umwandlu Sulfide in Karbonate, Sulfate etc. wären entsprechend zu behandeln.

Wenn eine Verbindung durch gasförmige Stoffe gelöst wurde und let Lösung entzogen werden, so tritt Fällung ein, was namentlich bei der Bil Karbonate von Wichtigkeit ist, wenn der Kohlensäuregehalt abnimmt; d aber nicht nur durch Verdunstung, sondern auch durch Bindung bei Zut anderen Lösung eintreten. Auf diese Weise kann eine Lösung von saurem Eisenoxydul beim Zusammentreffen mit einer solchen von kies Alkali Kohlensäure verlieren, wodurch Kieselsäure frei und Eisenkarbon wird;[3] dadurch würde sich in einigen Fällen die Bildung von Eisen erklären lassen.

Kapitel XXI.

Löslichkeit und Bildung der Mineralien.

Nur wenig Mineralien sind in bezug auf ihre Löslichkeit genau sucht und nur von wenigen sind Lösungskurven bekannt. Bei niedrig

[1] H. SORBY, Chem. News 1860, p. 270. — [2] Vergl. C. DOELTER, Chem. Miner
[3] R. BRAUNS, Chem. Mineral., p 360.

uren ist die Löslichkeit der Mineralien zumeist eine sehr geringe, erst bei)eratursteigerung tritt merkliche Löslichkeit in Wasser ein.

Wenige Sulfate, Chloride, Nitrate des Mineralreiches sind von den wasser- ı Mineralien in reinem Wasser merklich löslich, die Löslichkeit wird jedoch ı Kristallwassergehalt häufig bedeutend verstärkt. Eine Ausnahme davon ıen die kristallwasserhaltigen Silikate, die erst bei erhöhter Temperatur löslich en. Im allgemeinen verändern kristallwasserhaltige Salze bei geringen Zusätzen Löslichkeit, selbst wenn diese in zu geringen Mengen vorhanden sind, um die r des Mediums zu ändern.[1] Das im Hydrat enthaltene Wasser wird um so ter vom Lösungsmittel aufgenommen, stärker gelöst, je niedriger die Dampf- nung des lösenden Wassers ist. Die Löslichkeit eines kristallwasser- igen Salzes in Wasser wird also durch fremden Zusatz um so 3er, je mehr dieser die Dampfspannung des Wassers verkleinert. ler Natur sind allerdings kristallwasserhaltige Mineralien verhältnismäßig selten, laß wir uns nur wenig mit ihnen zu befassen haben.

Für andere Mineralien können Lösungskurven auf Grund des vorliegenden :rials zumeist nicht konstruiert werden, weil die Löslichkeit bei verschiedenen eren Temperaturen so gleichmäßig gering ist, daß Löslichkeitsbestimmungen t ausgeführt werden konnten. In der Natur haben wir es aber nicht mit der ichkeit in reinem Wasser zu tun, da solches ja nicht vorkommt, sondern sehr verdünnten Salzlösungen, die die Mineralien zersetzen. Einen großen luß übt die in so vielen Gewässern vorhandene Kohlensäure aus, die be- end löst.

Bei wasserhaltigen Mineralien haben wir verschiedene Hydrate, von denen s seine Löslichkeit hat. Zur Kenntnis der Bildungsweise ist auch, wie AN'T HOFF[2] gezeigt hat, die Tensionsbestimmung des über der Lösung befind- en Dampfes nötig. Zwischen Sublimation und Auflösung eines Stoffes eht größte Analogie.

Die Löslichkeit hängt von der Natur des betreffenden Stoffes und von des Lösungsmittels (Natur des Mediums, wie sie auch genannt wird) ab. ch Zusatz einer fremden Substanz wird das Lösungsmittel nicht geändert, ; geringe Mengen zugesetzt werden: mit wachsender Konzentration dieses Zu- es wird sich aber auch die Natur des Mediums ändern.[3] Der Einfluß fremden atzes besteht eher bei kristallwasserhaltigen Salzen. (Bei Zeolithen dürfte er r gering sein, denn Zeolithe verhalten sich vielfach anders als kristallwasser- tige Salze.)

Sehr wichtig zur genauen Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Sub- ızen ist die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens; leider ist die Methode Mineralien bisher wenig angewandt worden. Nach Versuchen von A. F. HOLLE- N,[4] welche sich meist auf Nichtmineralien bezogen, ist die gelöste Menge in em Liter Wasser bei Zimmertemperatur

Aragonit	15 mg	Flußspat	14 mg
Gips	2070 „	Schwerspat	29 „

Über das Leitvermögen schwerlöslicher Salze, von welchen betreffs ihrer slichkeit Schwerspat, Gips und Coelestin in Betracht gezogen wurden, siehe KOHLRAUSCH,[5] ferner sind auch die Untersuchungen von W. BÖTTGER[6] heran- ziehen (vergl. Nachtrag).

Lösung von Gasen in flüssigen Phasen. — Die Flüssigkeiten können ıse aufnehmen und zwar je nach Druck und Temperatur mehr oder weniger, ıbei bekanntlich ersterer die Löslichkeit vermehrt, letztere aber meistens ver-

[1] H. GOLDSCHMIDT, Z. f. phys. Chem. XVII, 145. — [2] Vorlesungen I, p. 23, 32. — V. NERNST, Theor. Chemie, IV. Aufl., p. 472. — [4] Z. f. phys. Chemie XII, 1893, 125. — . f. phys. Chemie XLIV, 197, 1903; dann auch XII, 234, 1893. — [6] ibidem XLVI, 521, 1903.

mindert. In der Natur spielt die Kohlensäure eine wichtige Rolle bei de lösung und Umbildung der Mineralien; für diese und andere Gase hat R. I die Löslichkeit in Wasser zwischen 0—100° beim Druck einer Atmosphär gestellt. Die Löslichkeit fällt mit höheren Temperaturen und verläuft dah Löslichkeitskurve steil.[1]

Das Verhältnis des Druckes zur gelösten Gasmenge wird durcl HENRYsche Gesetz geregelt, nach welchem sich viele Gase ihrem Drucl portional im Lösungsmittel lösen.

Natürlich können auch Silikatschmelzen oder geschmolzenes Silber, K Schwefel, Gase absorbieren und Lösungen bilden. Hierbei kann Sauerstofl dierende Wirkung hervorbringen, wie bei geschmolzenem Kupfer, welches a Luft zu Cu_2O umgewandelt wird. Wasser und andere Gase werden vom S schmelzfluß gelöst, insbesondere unter Mitwirkung von höheren Drucken gewöhnlichem Atmosphärendruck entweicht dann das Gas und es entsteh Glas z. B. eine schaumige Masse.[2] Auf diese Weise kann man sich die Bims bildung aus vulkanischen Gläsern erklären. Von Wichtigkeit wäre es, das halten der schmelzenden Silikate gegen Wasser zu studieren. (Vergl. B. R BOOM II, 356.)

Volumveränderungen bei der Auflösung. — Bei der Auflösung festen Phase in einer flüssigen tritt zumeist Kontraktion ein; davon machen e Salze, namentlich Salmiak und Chlormagnesium ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), eine Ausna Während H. SCHIFF und andere[3] derart zwei Klassen von Körpern untersche solche, welche sich ausdehnen und solche, welche Kontraktion zeigen, n LECOQ DE BOISBAUDRAN[4] nur eine Klasse von Körpern an, die starke grad Unterschiede bei verschiedenen Konzentrationen zeigen. Die zumeist eintre Kontraktion ist nämlich nicht nur von der Natur des Salzes, sondern insbeso von der Konzentration abhängig, da sie mit Zusatz von Lösungsmittel w

LECOQ DE BOISBAUDRAN zeigte, daß NH_4Cl bei sehr verdünnten Lös auch bei 0° Kontraktion aufweist, dagegen glaubt er, daß auch andere die gewöhnlich Kontraktion aufweisen, bei sehr grosser Konzentration Ausdeh zeigen könnten; ein prinzipieller Unterschied bestände also nicht, sondern ein gradueller; nach H. W. ROOZEBOOM (Heterogene Gleichgewichte II, 402) es immer Lösungen geben, die aus festem Salz und Wasser unter Ausdeh entstehen; bei welcher Konzentration das Umgekehrte eintritt, hängt von meh Umständen ab, von der Lage der Volumkurve der Lösungen und von der (der Schmelzausdehnung. Auch bei Silikaten ist es nicht ausgeschlossen sie sich je nach Temperatur und Konzentration mit Ausdehnung oder Kontra lösen, denn die Schmelzausdehnung darf nicht mit der Volumänderung Lösen identifiziert werden, (pag. 410, siehe auch Nachtrag.) Nicht ausgeschl ist, daß die von LECOQ DE BOISBAUDRAN angeführten Verhältnisse für die Dif ziation der Magmen anwendbar wären, doch fehlt jeder experimentelle B

Wärmeverbrauch bei der Auflösung. — Bei der Auflösung festen Phase in einer flüssigen wird meistens Wärme verbraucht; doch gibt es Fälle, bei welchen im Gegenteil Wärme frei wird; dies gilt namentlich fü Anhydride mancher kristallwasserhaltiger Salze.

Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit fester Körper. meisten Mineralien erfahren durch Temperatursteigerung eine Erhöhung Löslichkeit, davon machen jene Salze, die sich unter Wärmeentwickelung eine Ausnahme.[5] Eine weitere praktisch wichtige Ausnahme tritt bei Gege einer gasförmigen Phase ein und spielt dies in der Natur bei den Karbo

---

[1] Allgemeines siehe bei G. JUST, Z. f. phys. Chem. XXXVII, 1901, 342. — [2] R. Bi Chem. Min. 76. — [3] LIEBIGS Ann. 109, 113 u. Zeitschrift f. phys. Chem. 1896, XXI, p. 277; XXIV, p. 513. — [4] C. R. 1895, Bd. **120**, 540; Bd. **121**, 100. — [5] Vergl. J. H. VAN'T Vorlesungen I, p. 31.

e große Rolle. Wie R. ENGEL und J. VILLE[1] schon vor langer Zeit gezeigt en, nimmt die Löslichkeit des Magnesiumkarbonats in kohlensäurehaltigem sser bei konstantem Druck von 13,4° bis 100° bedeutend ab, bei ersterer mperatur betrug die gelöste Karbonatmenge 28,45 g in einem Liter, bei terer war sie 0 g.[2] Die meisten Mineralien sind bis 80 und 90° in reinem sser nicht löslich, erst bei diesen Temperaturen können wägbare Mengen in sung gehen; dann sind aber wohl alle Mineralien löslich.

Der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit der Mineralien in Wasser t ein sehr bedeutender, wie Versuche von F. WÖHLER, von mir[3] und von SPEZIA[4] gezeigt haben. Ich habe bei 200° Apophyllit, also ein wasserhaltiges ikat, gelöst; bei Abkühlung ergaben sich Neubildungen dieses Minerals; wahr-seinlich begünstigen unzerstörte Kriställchen die Kristallbildung und wirken als pfmittel.

Bei den Zeolithen und anderen wasserhaltigen Silikaten wirkt also Tem-raturerhöhung auf die Löslichkeit stark begünstigend. Auch bei Quarz zeigte SPEZIA, daß Temperaturerhöhung lösend wirkt, während Druckerhöhung wenig nfluß hat. Für die Silikate wirkt jedenfalls Temperaturerhöhung sehr stark auf e Löslichkeit.

Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit. — Da bei der Auflösung der eisten Körper Kontraktion eintritt, so muß nach dem zweiten Hauptsatze der nermodynamik[5] ihre Löslichkeit in Wasser mit Druck zunehmen, was H. C. SORBY perimentell bestätigte. F. PFAFF[6] wies bei Gips, Quarz und Orthoklas eine Zunahme r Löslichkeit mit dem Druck nach; letztere Mineralien sind sonst bei gewöhnlicher emperatur ganz unlöslich, aber Orthoklas war nach Behandlung mit Wasser unter ruck von 160 Atmosphären in drei Tagen etwas gelöst worden und zwar würden 36 Teile Wasser nötig sein, um einen Teil Feldspat zu lösen. Für Quarz ist erdings nach Untersuchungen von G. SPEZIA[7] die Löslichkeit unter Druck eine inimale und weit geringer als F. PFAFF erhielt, indessen macht E. VIOLA[8] darauf fmerksam, daß die Resultate G. SPEZIAS nicht einwandfrei sind, da letzterer statt lver Kristallplatten anwandte. Man hat hier in Analogie mit den Arbeiten HULETTS am Gips (p. 215) eine normal gesättigte Lösung, bei feinem Pulver äre die Löslichkeit erheblich größer. Immerhin zeigen seine Versuche bei 50 Atmosphären, daß die Löslichkeit vom Druck viel weniger beeinflußt rd als von der Temperatur. Man wird aus allen Versuchen bei Silikaten ir eine geringe Zunahme der Löslichkeit mit dem Druck anzunehmen haben. on anderen Versuchen ergaben die von H. C. SORBY mit $CaSO_4$, K_2SO_4, elche aber nur bis 164 Atmosphären ausgedehnt wurden, eine geringe Löslichkeits-nahme, bei Salmiak wurde entsprechend der beim Auflösen in Wasser eintretenden olumvergrößerung geringe Abnahme der Löslichkeit gefunden.

Versuche von F. BRAUN und von E. F. v. STACKELBERG[9] ergaben Zunahme r Löslichkeit. W. FAIRBAIRN fand die Löslichkeit von Salmiak und Kochsalz i 100 Atm. unverändert, ebenso wie früher A. FAVRE.

Die Frage, ob durch Druck die Löslichkeit erhöht wird, ist prinzipiell chtig. Wir haben nun früher gesehen, daß die Konzentration eine Rolle spielt, wäre daher auch theoretisch denkbar, daß bei großer Konzentration die Kontraktion i Auflösung in das Gegenteil übergehen könnte. Praktisch dürfte dies aber für e natürlichen Gewässer nicht in Frage kommen, da sie sehr verdünnt sind, auch

[1] C R. 1881, **93**, 340 u. 1885, **100**, 444. — [2] Wenn jedoch die Kohlensäure in flüssiger rm angewandt wird, so ist die Löslichkeit geringer als in gasförmiger. Handelt es sich jedoch ı wasserhaltige Körper, wie Zeolithe, so ist auch in flüssiger Kohlensäure bedeutende Lös-hkeit vorhanden; so löste ich Chabasit in flüssiger Kohlensäure und es ergaben sich einzelne ubildungen dieses Mineral. (N. J. f. Mineral. 1890, I.) — [3] N J. f. Min. 1890, I. — [4] Atti Acc. Torino 1895, 30. — [5] Vergl. W. OSTWALD, Lehrb. d. allgem. Chem. II (2) 832. W. RNST, Theoret. Chem. (4. Aufl.) 648. — [6] Allg. Geologie, 1873, 310. — [7] Accad. d. Sc. rino 1896, **31**, 246. — [8] Z. f. Krist. **29**, 243. — [9] Zeitschr. f. phys. Ch. XX, 348, 1896.

zeigen alle Versuche (wenn wir von Chlormagnesium und den Ammonsalze sehen), daß eine geringe Zunahme der Löslichkeit mit dem Druck stattfindet Betrag kann aber, wie in einem früher erwähnten Falle, sehr gering sein, j falls können auch in tieferen Schichten, falls nicht Temperatursteigerung findet, die Mineralien ungelöst bleiben, wie das ja die Erfahrung bes Wenden wir die Erfahrungen auf die Schmelzlöslichkeit an, so würden wir liches finden; hier ergeben sich aber starke Konzentrationen und schlie wäre es denkbar, daß unter sehr hohem Druck die Löslichkeit der Silikate geringere wäre. Bei so hohen Drucken wächst allerdings der Schmelzpunkt bedeutend.

Sehr wichtig ist jedoch die Löslichkeitszunahme unter Druck bei G wart einer chemisch angreifenden gasförmigen Phase, z. B. von Kohlensäure haben R. Engel und J. Ville[1] gezeigt, daß von Magnesiumkarbonat bei 1 A sphäre in 1 Liter kohlensäurehaltigem Wasser 25,79 g gelöst wurden, bei D vergrößerung stieg dieser Gehalt, er betrug schon bei 9 Atm. 56,59 g.

Auch die Löslichkeit der Silikate in kohlensäurehaltigem Wasser w mit dem Druck und muß daher in tieferen Schichten die Umsetzung der Si stärker sein als an der Oberfläche.

Versuche an Karbonaten.

Außer den erwähnten Versuchen von R. Engel und J. Ville sind noch solche von A. Cossa[2] ausgeführt worden; er verwendet reines, mit gesättigtes Wasser bei 18°. Am meisten löslich ist Calcit, von welche 10000 Teilen Wasser 10—12 Teile gelöst werden, hierauf folgt $FeCO_3$ 7,2 Teilen, dann Dolomit mit 3,10 Teilen, Magnesit mit 1,15 Teilen, Me spat ($MgFeC_2O_6$) mit 0,75 Teilen.

Bei 10° lösen 10000 Teile mit Kohlensäure gesättigtes Wasser 17 $BaCO_3$ und 12 Teile $SrCO_3$ nach Versuchen von J. Lassaigne.[3]

Die Löslichkeit von $CaCO_3$ und $MgCO_3$, $BaCO_3$ in kohlensäurehalt Wasser und ihre Abhängigkeit vom Kohlensäuredruck der Lö Th. Schloessing[4] erhielt für $CaCO_3$, wenn x den Kohlensäuredruck, y die M des im Liter gelösten Calciumkarbonats ist, nach Abzug von 13,1 mg, die reinem Wasser gelöst werden,

$$x^{0,37886} = 0,92128\, y.$$

J. H. van't Hoff[5] erhielt die Formel

$$C^{2,56}_{Ca(CO_3H)_2} = K\, C_{CO_2}$$

wobei 2,56 der Aktivitätskoeffizient des Calciumbikarbonats ist.

Nach dem Massenwirkungsgesetz ohne Berücksichtigung des Akti koeffizienten wäre die Konzentration des Calciumbikarbonats dem Kohlens druck proportional. Auf Grund dieser Arbeiten sowie der von F. Shie J. W. Walker und Cormack kommt G. Bodländer zu der Formel

$$HCO'_3 = 12 \cdot 69 \sqrt[3]{K_1 \cdot CO_2},$$

welche für die Erdalkalikarbonate gilt, soweit sie in Wasser sehr wenig l sind, jedoch ist K_1, das Löslichkeitsprodukt des Monokarbonats, für

[1] C. R. 1881, **93**, 340; 1885, **100**, 444. — [2] R. Brauns, Chem. Min., p. 39 [3] J. Roth, Chem. Geologie I, 53. — [4] C. R. 1872, **74**, p. 1552; **75**, p. 70. — [5] Vorle I, 149. — [6] Z. f. phys. Chem. XII, 1893, 174.

chiedene Karbonate verschieden; der folgende Ausdruck muß bei den verschiedenen Drucken für dasselbe Erdalkali konstant sein

$$\sqrt[3]{K_1} = \frac{HCO_3'}{12 \cdot 69 \sqrt[3]{CO_2}}.$$

G. Bodländer[1] hat auch die berechneten und beobachteten Werte verglichen und Aweichungen von 2,6 %, in einem Falle von 7 % erhalten.

Nach F. W. Küster[2] sind die Erdalkalikarbonate in ihren wässerigen Lösungen nicht nur elektrolytisch, sondern auch hydrolytisch dissoziiert, sie enthalten also nicht nur $Ca^{\cdot\cdot}$- und CO_3''-Ionen, sondern auch HCO_3' und OH'-Ionen. G. Bodländer berechnet für Calciumkarbonat eine Hydrolyse von 83,4 %, für Baryumkarbonat 78,4 %.

Für Magnesiumkarbonat wird die obige Formel nach Versuchen von R. Engel[3] zu

$$\sqrt[3]{K_1} = \frac{HCO_3'}{13 \cdot 22 \sqrt[3]{CO_3}}.$$

Die Hydrolyse dieses Salzes zeigt aber einen viel geringeren Wert, nämlich 19,3 %. Wahrscheinlich enthält die Lösung des neutralen Karbonats in kohlensäurefreiem Wasser komplexe Ionen $(MgCO_3)_n \cdot MgOH'$. Eine Lösung eines Bikarbonats kann nur in Gegenwart freier Kohlensäure bestehen, wird diese immer wieder abgesaugt, so muß es in neutrales Karbonat übergehen.

Nach Franck K. Cameron und Lyman Briggs[4] wird der Gehalt von Magnesiabikarbonat in Lösungen, durch welche wochenlang kohlensäurehaltige Luft strömte, wenn Berührung mit festem Magnesiakarbonat erfolgte, auf 65 % gesteigert, während er sonst nur 50 % betrug. Es ist dies für natürliche Prozesse wichtig. C. Klement[5] erwärmte fein gepulverten Aragonit mit Meersalz auf 90 bis 92° und erhielt ein Karbonat entsprechend 68,3 % $MgCO_3$. E. Cohen und H. Raken[6] ließen kohlensäurehaltige Luft durch Meerwasser strömen und bestimmten darin die Löslichkeit von $CaCO_3$, wobei sich ergab, daß dasselbe an kohlensaurem Kalk nahezu gesättigt war, es würden also ca. 0,018 g $CaCO_3$ im Liter enthalten sein.

Bildung von Karbonaten. — Die Löslichkeit der Karbonate ist in kohlensäurehaltigem Wasser verschieden, zumeist haben wir aber in der Natur nicht ein einziges Salz in der Lösung, sondern mehrere; tritt nun zu der ursprünglichen Lösung eines Salzes ein zweites, so wird die Löslichkeitsbeeinflussung nach dem W. Nernstschen Gesetze eintreten. Handelt es sich, wie häufig, in der Natur um ein zweites Karbonat, so wird die Löslichkeit geringer, es erfolgt Fällung resp. Kristallbildung. Calciumkarbonat läßt sich daher durch kohlensäurehaltige gesättigte Lösungen von $MgCO_3$, $FeCO_3$, $ZnCO_3$ in die entsprechenden kristallisierten Mg-, Fe-, Zn-Karbonate umwandeln. Wenn eine gesättigte Lösung von $CaCO_3$ vorhanden ist, so kann sie noch $MgCO_3$ aufnehmen; ersteres fällt dann aus. Wird $CaCO_3$ mit gesättigten Lösungen jener Salze behandelt, so löst sich ein Teil des Calciumkarbonats auf und ein Teil des zweiten Karbonates fällt aus, bis bei ihm Gleichgewicht hergestellt ist.

Kalkspat kann leicht aus seinen Lösungen durch andere Karbonate verdrängt werden, z. B. durch Mg-, Zn-, Fe-Karbonat oder auch durch Chloride oder Sulfate dieser Metalle. Wir können den Prozeß künstlich erzeugen, während in der Natur ihn die Pseudomorphosen zeigen. Bei Zusatz von Magnesium-

[1] Z. f. phys. Chem. XXXV, p. 23. — [2] Z. f. anorg. Ch. **22**, 1899, p. 161. — [3] C. R. **100**, 1885. — [4] Journ. Phys. Chem. **5**, 1901, p. 537. — [5] Bull. soc. geol. belge **8**, 1894. — [6] Z. f. phys. Chem. XLI, p. 150, 1902.

karbonat zu einer Lösung von Calcit in kohlensäurehaltigem Wasser wird, d ein Salz mit gemeinschaftlichem Ion zugesetzt wird, die Löslichkeit verringe es bildet sich hier bei erhöhter Temperatur Dolomit.

Bei den Karbonaten ist zu beachten, daß die Löslichkeit, da wir es m kohlensäurehaltigem Wasser zu tun haben, von Druck und Temperatur abhäng ist, welche in verschiedenen Tiefen der Erde sehr verschieden sind; dah wird bei aufsteigenden Quellen an verschiedenen Punkten die Löslichkeit se schwanken, wobei aber Druck und Temperatur, wie wir sahen, entgegengesetzt wirke

Die Umwandlung eines Salzes in ein anderes erfolgt nach den Löslichkeits verhältnissen; um so leichter wird dies der Fall sein, je leichter löslich das ur sprüngliche im Verhältnis zum zweiten ist. Um Baryum- oder Strontiumkarbonat in Sulfat umzuwandeln, muß man weit grössere Mengen anwenden als umgekehrt, da das Strontiumsulfat leichter löslich ist als das Karbonat. Die Substanz $KAlSi_2O_6$ (Leucit) wird durch KCl oder durch Kaliumkarbonat, wie J. LEMBERG gezeigt hat, leicht in Analcim umgewandelt, wobei K gegen Na umgetauscht wird. Der um gekehrte Prozeß ist auch möglich, findet in der Natur jedoch nicht statt, da offenbar bei normaler Temperatur $NaAlSi_2O_6$ in KCl viel leichter löslich ist. Hier und bei den Karbonaten ist die Behandlung nach den Gesetzen der reziproken Salzpaare notwendig (p. 204).

Calcit kann in Dolomit durch Lösung von Magnesiumbikarbonat bei 100° übergeführt werden; je höher die Temperatur, je größer ist der Dolomitanteil.[1] Bedeutend auf die Löslichkeit des Calciumkarbonats wirken Natriumsulfat und Magnesiumsulfat, ebenso wirken auf Magnesiumkarbonat Chlornatrium und Chlormagnesium stark ein. Die Löslichkeit dieses Salzes in kohlensäurehaltigem Wasser steigt sehr stark mit dem Druck.

Magnesiumsulfat wandelt Natriumkarbonat in Magnesit um; das Salzpaar Natriumkarbonat plus Magnesiumsulfat ist bei 100—150° unstabil. Dolomit erhält man bei 100° durch folgende Reaktion:

$$2\,CaCO_3 + MgCl_2 \rightleftarrows CaCO_3 \cdot MgCO_3 + CaCl_2.$$

Nach A. FAVRE und J. Ch. MARIGNAC gelingt die vollständige Reaktion um so leichter, je mehr die Temperatur über 100° steigt; die Stabilität des Salzpaares, welches rechts in der Gleichung steht, steigt mit der Temperatur.

Ähnlich ist die Umwandlung des Calcits durch Magnesiumsulfat, welche schon A. v. MORLOT durchführte. Hier wird das Salzpaar Dolomit plus Calciumsulfat erst bei ca. 200° stabil. In der Natur ist allerdings dieser Vorgang ein seltener, da die Umwandlung schon aus magnesiahaltigen Kalksteinen erfolgt.[2] Nach C. KLEMENT[3] wäre indes bei Vorgängen in der Natur das umgewandelte Calciumkarbonat nicht Calcit, sondern Aragonit, welcher bei Gegenwart von Kochsalzlösung viel leichter umgewandelt wird als Calcit. Bei 91° erfolgte durch Magnesiumsulfat das Maximum der Umwandlung, es bildet sich hier am meisten, nämlich 42 %, Magnesiumkarbonat; nach C. KLEMENT wird erst später aus dem Gemenge von Calcium- und Magnesiumkarbonat Dolomit gebildet.

Zu erwähnen ist noch die Methode, die F. W. PFAFF[4] benützt und welche er auch auf die Umwandlung der Kalksteine in Dolomit anwandte. Er stellte durch Einwirkung von H_2S auf Calciumkarbonat eine wässerige Lösung eines schwefelhaltigen Calciumkarbonats und auf dieselbe Weise aus MgO- und $(NH_4)_2O$-Lösung ein ähnliches Mg-Karbonat dar. Gleichen Mengen dieser Salzlösungen wird langsam NaCl (das die Löslichkeit erhöht) zugesetzt und dann unter Einleiten von CO_2 das Ganze der Verdunstung ausgesetzt; zuerst scheiden sich

---

1 HOPPE-SEYLER, D. geol. Ges. **27**, 1875. — 2 C. DOELTER u. R. HOERNES, Jahrb. geol. R.-Anstalt 1875. — 3 G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. **14**, 1895, 530. — 4 N. J. f. Min., Bl.-Bd. IX, 1894, 485.

chsalzkristalle aus und ein Gemenge von beiden Karbonaten. Wird durch rdunstung die Lösung konzentrierter, scheidet sich der Dolomit, das Doppelz beider ab. Diese Erklärung könnte sich vielleicht auch teilweise auf den t Salzlagern vorkommenden Dolomit beziehen.

H. VATER[1] stellte Calciumkarbonat durch langsame Diffusion vermittelst ppelter Umsetzung zwischen $CaCl_2$ und $KHCO_3$ in mit Kohlensäure gesättigtem asser dar,

$$CaCl_2 + 2\,KHCO_3 = CaCO_3 + 2\,KCl + H_2CO_3.$$

Bei den Diffusionsversuchen bildete sich auch dann Calcit und nicht Aragonit, nn Baryumkarbonat bis 18,77 % zugesetzt war.

Über die Bildung der Karbonate wären Versuche anzustellen, um die abilität der Salzpaare zu konstatieren (vergl. p. 205).

Wenn die Atmosphärilien oder kohlensäurehaltige Wasser auf Magnesialikate einwirken, bildet sich nicht zunächst das stabile wasserfreie Karbonat, sonrn metastabile wasserhaltige Karbonate, wie Lansfordit[2] $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 21H_2O$. i Versuchen durch Verdunsten von Magnesiabikarbonatlösung erhält man $MgCO_3$, H_2O, diese gehen dann in stabiles wasserfreies Karbonat über; letzteres bemmt man auch bei Temperatursteigerung.

Bei der Einwirkung von Alkalikarbonatlösungen auf Gips und Anhydrit tsteht bei niedriger Temperatur Calcit. Die Angabe G. ROSES, daß unter 30° lcit die stabile Modifikation ist, wird von H. VATER bestätigt.

B. DOSS[3] hat die Bildung von Calcit aus gipshaltigem Wasser in der Natur chgewiesen, die Kristalle enthalten kleine Mengen von Gips.

Bildung von Anhydrit und Gips.

Aus einer wässerigen Lösung kristallisiert Calciumsulfat als Gips, aus einer sättigten Lösung von Chlornatrium oder Chlorkalium dagegen nach R. BRAUNS s Anhydrit, wenn dafür Sorge getragen wird, daß dessen Bestandteile durch langme Diffusion etwa von $CaCl_2$ und $MgSO_4$ sich in der Chloridlösung vereinigen.[4]

H. VATER folgert aus seinen Versuchen, daß, wie bereits HOPPE-SEYLER und ROSE annahmen, Anhydrit zu seiner Bildung höherer Temperatur bedarf, da e Umwandlung von $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ in $CaSO_4$ auch in einer mit Magnesiumlorid gesättigten Lösung eine 45° übersteigende Temperatur erfordert.

Die widersprechenden Resultate dieser Autoren erklärt J. VAN'T HOFF[5] durch e Langsamkeit, mit welcher bei dieser Umwandlung Gleichgewichtszustände h einstellen; er hat das Problem, unter welchen Umständen die drei Sulfate

Gips $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$,
Halbhydrat $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$
Anhydrit $CaSO_4$

tstehen können, ausführlich und grundlegend bearbeitet: Es wurden die Dampfdrucke r Lösungen bestimmt. Der Gips verwandelt sich bei 107° in das Halbhydrat, die nstellung des Gleichgewichts wird verzögert, was der Härte der Mineralien zuzuhreiben ist. Bei dieser Temperatur und der Maximaltension des Wasserdampfes von 1 mm besteht Gleichgewicht zwischen Gips, Halbhydrat und dem ausgetretenen asser. Der Siedepunkt des Gipses ist 101° 5; es ist dies die Temperatur, bei der e Dampftension des Kristallwassers im Gips den Betrag einer Atmosphäre erreicht. war zu erwarten, daß die obige Umwandlungstemperatur zu Halbhydrat durch

---

[1] Z. f. Krist. 1893, **21**, 442. — [2] F. A. GENTH u. C. PENFIELD, Z. f. Krist. **14**, 255, **17**, 561. [3] N. J. f. Min. 1897, I, 105. — [4] N. J. f. Min. 1894, II, 259. — [5] Sitz.-Ber. d. K. Berl. Ak. 00, 559; 1901, 570, 1140, mit E. ARMSTRONG, W. HINRICHSEN, F. WEIGERT u. G. JUST, tschr. physik. Chem. XLV, 257 (1903). Siehe auch das Referat von R. BRAUNS, N. J. f. Min. 02, II, 5.

Zusatz von Chloriden herabgesetzt wird, so durch gesättigte Lösungen de hydrate von Chlormagnesium und Chlorcalcium auf 11° resp. 17°, durcl natrium auf 76°. Die Temperatur, bei welcher das Halbhydrat Anhy(spaltet, liegt unterhalb 107°; durch den Einfluß der Zeit kann die U lung verzögert werden und es ist nun zu beobachten, daß Gips und Hal sich gegenseitig umwandeln. Es tritt auch noch zwischen Halbhydrat u hydrit ein »löslicher, schnell erhärtender Anhydrit« auf, dessen Bildungsten aus Gips unter 100° liegt. Die Tension des Kristallwassers in Gips Anhydritbildung beträgt bei 25° 17,2 mm. Aus Lösungen von kleinerer ' scheidet sich Anhydrit ab.

Der metastabile lösliche Anhydrit wandelt sich in gewöhnlichen nat Anhydrit auch unter 100° um, gewöhnlich bei 70°; einmal wurde so Bildung desselben bei 37° beobachtet. Die Bildung des Anhydrits aus (folgt bei einer nie(Temperatur als d des Halbhydrats; l ist also nicht sta tatsächlich komn das Halbhydrat z Gips und Anhydrit furt nicht vor. (I ist ein von A. I beschriebenes Cal(fat mit dem Hal identisch.) Die ob Halbhydrat o(die stabile Form also von der Ten hängig.

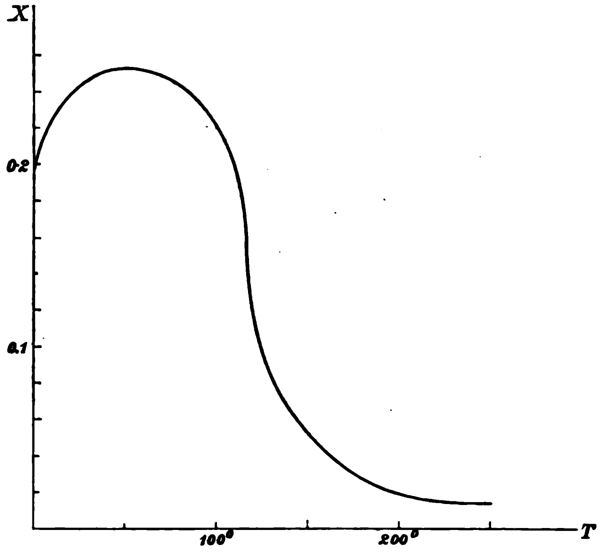


Fig. 58.
Änderung der Löslichkeit X des Gipses mit der Temperatur T nach W. A. TILDEN und W. SHENSTONE.

In süssem Was: NaCl-Gehalt fin Bildung des A erst bei 60° st Anwesenheit vor natrium drückt (wandlungstemper: 30° herunter u Gegenwart von magnesium geht sie schon auf 25° herunter. In Berührung mit Lösungen, eine größere Wasserdampftension als die Kristallwassertension des Gip weisen, wird dieses Hydrat das stabile sein; Halbhydrat aber ist dagegen di Form bei Lösungen, deren Tensionen zwischen derjenigen von Gips u Halbhydrat liegen, während Anhydrit bei noch kleineren Tensionen stabi

In den Abraumsalzen ist schon bei 25° Gipsbildung ausgeschloss Calciumsalz tritt als Doppelsalz (Glauberit) oder als Anhydrit auf. In wasser liegt die Sache noch einfacher, indem von Anfang der Steinsal an, da dann die entstehende Mutterlauge eine kleinere Dampftension als 1 bei 25° besitzt, nur mit Anhydrit zu rechnen ist, was dem Auftreten der A region entspricht.

Die Löslichkeit von Gips in Lösungen von Chlormagnesium, Chlor Natriumsulfat wurde von FRANK CAMERON und ATHERTON SEIDELL[1] bei : bestimmt; sie hängt von den verschiedenen Konzentrationen ab. Wenn (

[1] Journ. Phys. Chem. V, 643, 1901; Z. f. phys. Chem. XLI, 499.

ntration des Chlormagnesiums 1,3 molar ist, ist die Löslichkeit des Gipses 3 mal größer als in reinem Wasser, bei weiterem Wachsen fällt sie. Bei vierfacher onzentration hat sie gleich den ursprünglichen Wert. Calciumchlorid vermindert e stark. Natriumsulfat vermindert anfangs die Löslichkeit, später steigt diese an nd bei 0,9 molarer Lösung erreicht sie den ursprünglichen Wert. Chlornatrium egünstigt die Löslichkeit, bei $2^1/_2$ mal normaler Konzentration des Chlornatriums rreicht die Löslichkeit des Sulfats ein Maximum.

Die Löslichkeit des Gipses in Wasser wurde von G. A. HULETT,[1] namentlich it Rücksicht auf verschiedene Korngröße bestimmt. Eine bei 25° normal gesättigte Lösung[2] enthält in einem Liter 2,085 g $CaSO_4$ oder 2,631 Gips oder 5,330 Millimol. Die maximale Konzentration des feingekörnten Gipses bei 25° eträgt dagegen 2,476 $CaSO_4$ und 3,1315 g Gips per Liter, sie ist 18,2 Millimol. Die röße der Teilchen, welche mit der normal gesättigten Lösung im Gleichgewicht ehen, ist 2 μ, für die zweite Lösung 0,3 μ. Diese letztere Lösung kehrt zur onzentration der normal gesättigten zurück und die Teilchen wachsen zu 2 μ. eim Schütteln einer normal gesättigten Lösung mit groben Teilchen Gips kann ie Konzentration durch mechanische Zerkleinerung der Gipsteilchen um einige rozent ($5^1/_2$ %) erhöht werden.

Löslichkeit von Baryumsulfat. — Schwerspat ist nach F. KOHLRAUSCH n 15 % löslicher als gefällter $BaSO_4$; G. A. HULETT dagegen hat seine Löschkeit nur wenig größer gefunden als bei künstlichem Baryumsulfat. Er hat ur geringe Unterschiede, 2,38 mg per Liter, zwischen beiden gefunden. Sorgltig gereinigter und fein gepulverter Schwerspat zeigte eine Konzentration von ,18 mg pro Liter, also einen ganz bedeutenden Zuwachs.

Eine normal gesättigte Lösung von künstlichem Baryumsulfat zeigte die onzentration 2,29 Milligramm, die Größe der Teilchen betrug 1,8 μ. Bei sehr in zerriebenem Pulver, dessen Teilchengröße 0,1 μ ist, ist die entsprechende onzentration 4,15 mg per Liter.

Silikate.

In reinem Wasser sind Silikate nicht unlöslich, wie Versuche von mir[3] und . A .BINDER[4] gezeigt haben. Sehr groß ist ihre Löslichkeit in kohlensäurehaltigem asser, wie die Gebrüder ROGERS und R. HOFFMANN[5] gezeigt haben. Bei Zulfenahme von Druck vergrößert sich die Löslichkeit in kohlensäurehaltigem asser, wobei nach R. MÜLLER[6] Zersetzung eintritt; am meisten wurden Kalk nd Eisenoxydul, am wenigsten Thonerde und Kieselsäure ausgelaugt. Genaue uantitative Löslichkeitsversuche wären noch sehr notwendig, insbesondere mit ohlensäurehaltigem Wasser bei verschiedenen Drucken.

J. C. CLARKE[7] hat dann jene Versuche bestätigt. G. STEIGER hat versucht, ne Bestimmung der verhältnismäßigen Geschwindigkeit, mit der sich Silikate sen, durchzuführen.

F. KOHLRAUSCH hat durch Bestimmung der Leitfähigkeit von Lösungen von atriumsilikat bewiesen, daß das Salz in den verdünnten Lösungen fast vollständig in Ätznatron und Kieselsäure gespalten ist, so daß die Säure im freien ustande kolloïdal gelöst in der Flüssigkeit vorhanden ist.

L. KAHLENBERG und A. LINCOLN[8] bestätigten die Resultate von KOHLRAUSCH nd dehnten sie auch auf andere Silikate aus, z. B. von der Formel M_2SiO_3

[1] Z. f. phys. Chem. XXXVII, 385, 1901, ebenda XLVII, 357 und 625 (1904). — Unter normal gesättigter Lösung ist nach G. HULETT eine solche zu verstehen, welche im leichgewicht mit einer ebenen Fläche des festen Stoffes ist, zur Herstellung wendet er hier grobe ipsplatten an. — [3] G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. 11, 1890, 319. — [4] Ebd. 12, 1892, 332.
[5] Inauguraldissertation, Leipzig 1882. — [6] G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. 1877, p. 25. — U. S. geolog. Survey Bulletin 1900, p. 159. — [8] Journ. of Phys.-Chem. 2, 1898, 77; N. J. 1899, 95.

und $MHSiO_3$. Die natürlichen kieselsäurehaltigen Wasser enthalten also kei Silikate, sondern die Kieselsäure im kolloïdalen gelösten Zustande, daneben fre oder kohlensaure Alkalien oder Erdalkalien. Nach FR. AUERBACH kommt i Mineralwässern, welche freie Kohlensäure enthalten, Borsäure und Kieselsä frei und undissoziiert vor.[1]

Für die Löslichkeit von Mineralien in schwefliger Säure siehe W. B. SCHMID (Tsch. min. petr. Mitt., **4**, 1882, 1), er stellte eine Löslichkeitsreihe für die Oxyde der angewandten Mineralien auf: MgO, Fe_2O_3, CaO, Na_2O, Al_2O_3, K_2O, SiO_2.

Löslichkeit und Bildung von Silikaten durch überhitztes Wasser. — Während Druckvermehrung, wie wir sahen, wenig auf die Löslichkeit von Silikaten in wässerigen Lösungen Einfluß hat, ist bei hohen Temperaturen die Löslichkeit eine sehr bedeutende. Wenn wir Silikate in verschlossenen Röhren Temperaturen von 300—500° aussetzen, können wir ganz andere Resultate erzielen als unter 100°. Leider ist eine Temperaturerhöhung über 530—550° nicht durchführbar, da auch das beste Material bei solchen Temperaturen dem hohen Druck nicht mehr widerstehen kann. Man hat daher niemals wirklichen Schmelzfluß bei Gegenwart von Wasser erreicht, wie wir ihn in der Natur beobachten. Man erhält daher auch niemals eine zusammenhängende Masse, wie sie einem Eruptivgestein (Granit oder dergleichen) zukommt, sondern Kristallpulverniederschläge aus winzigen Kriställchen, die oft recht gute Kristallform zeigen.

Bei der Analogie der Lösung mit den Schmelzen wird man jedoch auf ähnliche Gesetzmäßigkeiten bei solchen Lösungen wie bei Schmelzen stossen; immerhin wird es gut sein, die beiden Verschiedenheiten auseinanderzuhalten um nicht allgemeiner theoretischer Gesichtspunkte halber die gefundenen Gesetzmäßigkeiten einer Reihe ohne nähere Prüfung auf die andere zu übertragen.

Von Wichtigkeit ist, wie aus den verschiedenen Versuchen hervorgeht, die angewandte Temperatur, die aber leider bei vielen Versuchen nicht genau angegeben wurde. Auch wissen wir nicht, bei welcher Temperatur die Ausscheidung erfolgte, da nur die Maximaltemperatur angegeben wurde. Bei Versuchen, welche unter 350—400° gemacht wurden, also ungefähr unter der kritischen Temperatur des Wassers (die ja bei Zusätzen von Silikaten stärker erhöht wird),[2] bildeten sich entweder nur Zeolithe oder neben wasserfreien Mineralien auch diese, über jener Temperatur wurden Zeolithe nicht beobachtet. Demnach wären Zeolithe über dieser Temperatur nicht existenzfähig, dagegen bilden sich unter 400° fast keine wasserfreien Silikate. Es ist also jene kritische Temperatur von circa 400 die Übergangstemperatur zwischen Zeolithen und den entsprechenden wasserfreien Silikaten. Wir wissen übrigens, daß bei Atmosphärendruck erhitzte Zeolithe sich meist bei ähnlichen Temperaturen zersetzen und kein Wasser mehr aufnehmen können. Aber auch der Druck kann auf die Umwandlung, wenn auch geringeren Einfluß haben, er beeinflußt jedenfalls die Umwandlungstemperatur wasserfreie Silikate in Zeolithe.

Aus wässerigen Lösungen von Mischungen, welche Kieselsäure, Thonerde Natrium- und Calciumkarbonat enthalten, lassen sich in verschlossenen Röhre zwischen 130 bis 190° C. Zeolithe darstellen.[3] Bei natronhaltigen Lösunge bildet sich vorzugsweise Analcim und es scheint, daß dieser unter den Na-A Silikaten die stabilste Verbindung darstellt, falls die kritische Temperatur nicht überschritten wird. Auch bei höheren Temperaturen habe ich zahlreiche Versuche zur Darstellung von Silikaten unter Druck in verschlossenen Röhren aus

---

[1] Z. f. phys. Chem. XLIX, 1904, 223. — [2] Über die Steigerung des kritischen Punktes de Wassers bei Zusatz von Silikatschmelzen siehe H. W. ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte I p. 357. Über kritische Temperatur von Lösungen vergl. M. CENTNERSZWER; Z. f. phys. Chem 46, 427 (1903). A. SMITS, ebenda, 51, 193 (1905). Nach M. CENTNERSZWER ist die molek ung der kritischen Temperatur von der Natur des gelösten Stoffes unabhängig. Verg N LAAR, Chem. Centralblatt (1905) I 1355. — [3] C. DOELTER, N. J. f. Min. 1890, I, 11

führt, hierbei ergab sich, daß unter 350° (zumeist betrug die Temperatur o—300°) keine wasserfreien Silikate, sondern zumeist Zeolithe gebildet wurden; besondere scheint auch hier Analcim bei dieser Temperatur sich noch zu den, weil er bei Atmosphärendruck sein Wasser bei 400° verliert; bei noch herer Temperatur als 400° bildet sich leichter Nephelin. E. BAUR erhielt bei o°, also über dem kritischen Punkt, Orthoklas, Albit, Quarz, aber keine Zeolithe.

CH. FRIEDEL und E. SARASIN, sowie CH. und G. FRIEDEL haben bei Temraturen von 400—550° gearbeitet. Über 400° erhielten die ersteren noch nalcim aus einer Mischung von kieselsaurer Thonerde und kieselsaurem Natron, as etwas befremdend ist, da der Analcim sich sonst bei höherer Temperatur rsetzt; es ist anzunehmen, daß der zuerst gebildete Analcim sich in manchen illen im weiteren Laufe der Reaktion bei Temperatursteigerung in Albit oder ephelin umwandelte. Ein ähnliches Resultat erhielt ich bei 350°.

Bei 500° bildet sich dagegen Albit; demnach spaltet sich bei hoher emperatur, etwa bei 350—450°, welche Umwandlungstemperatur wahrscheinlich it dem Druck ziemlich schwanken wird, das Analcimsilicat in Nephelin und ieselsäure:

$$NaAlSi_2O_6 \rightleftarrows NaAlSiO_4 + SiO_2.$$

Der Einfachheit halber wurde die Formel des Nephelines mit $NaAlSiO_4$ anenommen.) Aber auch für die Umwandlung des Albit in Analcim und Nephelinären noch die näheren Verhältnisse zu erforschen. Albit ist bei höherem Druck nd geringer Temperatur bestandfähiger, das umgekehrte findet bei Nephelin att; ob Nephelin oder Albit sich bildet, hängt aber zum Teil auch von dem berschusse an Natron oder von SiO_2 ab. Es wären die Versuche mit verhiedenen Lösungen, auch mit Berücksichtigung von Druck und Temperatur ch auszuführen, wobei diese stets so einzurichten wären, daß eine bestimmte emperatur nicht überschritten wird; auf diese Weise könnten die Umwandlungsunkte von Nephelin, Albit, Analcim gefunden werden. Was den Natrolith anelangt, so ist durch meine Versuche nachgewiesen, daß er sich über 100° aus ephelin nicht bildet und die häufigen Pseudomorphosen von Natrolith nach ephelin würden darauf hinweisen, daß bei niedriger Temperatur und Druck n 1 Atm. Natrolith stabiler ist, als Analcim. Aus den Versuchen ist zu schließen, ß Analcim leichter bei hoher Temperatur entsteht und daß es vielleicht nicht sgeschlossen ist, daß er auch das letzte primäre Ausscheidungsprodukt eines sserhaltigen Tiefenmagmas sein kann (vgl. p. 221). Von Wichtigkeit wäre auch der nfluß der Lösungsgenossen auf die Bildung von Natrolith ($Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$) d Analcim ($NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$), dieser ist betreffs des Umwandlungspunktes zu errten. Der Experimentalforschung bietet sich hier noch ein weites Feld; inssondere sind zu erforschen das Mengenverhältnis in den Lösungen, welches nötig , um das eine oder andere Mineral zu erhalten, und die Temperaturgebiete, i welchem das eine oder das andere stabil ist. Die Frage, ob sich aus uminium-Natriumsilikatlösung Albit, Nephelin, Analcim oder Natrolith bildet, ist hängig von Konzentration, Temperatur und Druck.

CH. und G. FRIEDEL[2] haben durch Zersetzung der Glimmer bei 500° mit asser und Kalihydrat, welche circa 2 % Natron enthielten, einen kalihaltigen ephelin erhalten; mit Überschuß von kieselsaurem Kali und Kalihydrat erhielten sie thoklas, dagegen Leucit, als zum Glimmer 0,7 seines Gewichts Kalihydrat mit r Hälfte seines Gewichts Kieselsäureanhydrid zugesetzt worden war. Bei Zutz von Chlornatrium wurde statt Nephelin Sodalith erzeugt. Es zeigte sich ch, daß die verschiedenen Glimmer von jener Basis (Kali-, Natron-, Lithiondrat) am meisten angegriffen wurden, welche sie nicht enthalten.

---

1 Bulletin soc. min. XIII, 1890 u. XXIV, 1901.

E. BAUR wendet die Verhältnisse aber auch auf die Erstarrung eines sserigen Quarz- und Feldspatmagmas an. Wenn die Erstarrung eine isotherme so erhält man nach E. BAUR ein porphyrähnliches Gestein, Quarz in einer ındmasse von Quarz und Feldspat; wenn aber das Wasser nicht entweichen ın, wie bei einem Tiefengestein, und angenommen würde, daß bei der Abılung zuerst das Feldspatfeld getroffen wurde, so würde sich die Zusammenzung des Magmas entlang der Linie T_1 T_2 ändern, bis sie in einem Punkte D' g. 60) die Grenzlinie des Quarzfeldes schneidet, dann erscheint Quarz und schließh bleibt bei niederer Temperatur eine aus Alkalialuminat und Kieselsäure behende Mutterlauge zurück; dieselbe würde immer basischer werden und es ibt eine alkalische Mutterlauge zurück, deren Reste in den Geysern und alischen Sprudelquellen vorhanden sein sollen. Es ist aber zweifelhaft, daß ıarzporphyr durch isotherme Einengung sich bildet. Fraglich ist, was mit den ößen Mengen von Tonerde geschieht.

CH. FRIEDEL hatte aus gefällter Kieselsäure, Tonerde und Kali entsprechend r Leucitformel gemengt, Leucit erhalten, aber dabei viel mehr Wasser als BAUR angewandt, nämlich das zwanzigfache Gewicht, und ausserdem wahrscheinh bei höherer Temperatur gearbeitet. Es ist noch nicht ganz aufgeklärt, warum i der erwähnten Umwandlung des Glimmers einmal Leucit, einmal Orthoklas tsteht. Hierbei möchte ich auf die Entstehung von Leucit durch Impfen einer rthoklasschmelze mit Leucit aufmerksam machen (vergl. p. 103), auch durch Umhmelzung von Orthoklasgesteinen kann Leucit entstehen. Kaliglimmer gibt bei mschmelzung Leucit. Jedenfalls existieren noch unaufgeklärte Beziehungen rischen beiden Silikaten; in der dissoziierten Orthoklasschmelzlösung existiert ıs Leucit-Molekül

$$KAlSi_3O_8 \rightleftarrows KAlSi_2O_6 + SiO_2,$$

ıdererseits haben wir

$$2(KAlSi_2O_6) \rightleftarrows KAlSi_3O_8 + KAlSiO_4.$$

ei dem Versuche E. BAURS bildete sich kein Kalinephelin wie bei jenem H. FRIEDELS, hier spaltete sich $KAlSiO_4$ in $KAlO_2 + SiO_2$; alle jene Reaktionen nd reversibel und abhängig von der Temperatur und dem Druck. Impfversuche ären hier von Interesse.

Ich vermute demnach, daß bei den Versuchen E. BAURS Spaltung des eucit-Moleküls in Orthoklas-Molekül, in Kieselsäure und $KAlO_2$ stattgefunden ıt, daher er keinen Leucit erhielt.

Das Existenzgebiet des Orthoklases wäre demnach bei 520° ein sehr reites, d. h. es kristallisiert auch aus sehr alkalireichen Lösungen immer noch er stabilere Orthoklas, während im Schmelzfluß ohne Wasser der Leucit der abilere ist, demnach ist in Tiefengesteinen Orthoklas, in effusiven Gesteinen Leucit abiler. Hoher Druck begünstigt die Bildung des ersteren, niedriger die des tzteren. Der Einfluß der Temperatur ist aber größer. Zu beachten ist, daß rthoklas auch bei niederer Temperatur stabil ist. Eigentliche Kalizeolithe ommen nicht vor. Näher zu studieren wären die Beziehungen zwischen Kalilimmer und Orthoklas; erwähnt sei, daß Leucit bei niedriger Temperatur nicht abil ist, da er leicht sich in Orthoklas umwandelt; daß bei niederer Temperatur as Natronsilikat Analcim stabiler ist, als analoges K-Silikat, sahen wir früher.

Bei allen diesen Versuchen wurde aber (auch bei denen von CH. FRIEDEL nd E. SARASIN) nicht — Schmelzfluß erreicht, denn die erhaltenen Produkte aren Niederschläge aus wässeriger Lösung, sie können also nicht mit wirklichen ockenen Schmelzflüssen, bei denen die einzelnen Mineralbestandteile aufeinnder lösend im Schmelzflusse wirken, völlig identifiziert werden. E. BAUR eibt die Analogie solcher Niederschläge mit Graniten und Porphyren daher zu eit, wenn auch in mancher Hinsicht eine gewisse Analogie nicht zu leugnen ist.

Sein letzter Schluß scheint mir indes ein sehr gewagter, wenn er den hohen Kieselsäuregehalt der Geyser auf eine basische Mutterlauge zurückführt und es wäre immerhin zu fragen, wo denn dabei das Kaliumaluminat, das im Überschusse vorhanden ist, hinkommt. Vorläufig werden wir die Details dieser Versuche nicht auf einen wirklichen Schmelzfluß anwenden können.

Bildung von Kalksilikaten. — Über gegenseitige Umwandlung von Anorthit und den Kalk-Zeolithen Chabasit, Skolezit, Heulandit, welche vielleicht zu ersterem in ähnlichem Bildungsverhältnisse stehen, wie Analcim und Natrolith zu Nephelin, Albit, wissen wir nur wenig; am stabilsten scheint der Chabasit zu sein, da er sich bei 150—200° aus Anorthit bildet, in einem Falle hatte ich (l. c., pag. 127) auch neben jenem etwas Heulandit erhalten, als Überschuß von Kieselsäure vorhanden war. Anorthit bildet sich bei den erwähnten Versuchen von Ch. und G. Friedel aus Glimmer durch Einwirkung von Kalk und Chlorcalcium bei 500°. (Bull. soc. min. **13**, 1890, 233.)

Pegmatitbildung. — Von J. H. Teall wird auf die eigentümliche Ähnlichkeit des Schriftgranits mit der Struktur einer eutektischen Mischung hingewiesen. Diese Mischung soll den Analysen zufolge die Zusammensetzung von 62,05% Orthoklas und 37,95% Quarz besitzen, während J. Vogt[1] 74,25 Orthoklas und 25,75% Quarz annimmt.

Es ist aber unmöglich, daß sich der Schriftgranit aus einer trockenen Schmelze beider Silikate bildet, da die Versuche zeigen, daß man dabei nur Glas erhält und auch die geologischen Verhältnisse keineswegs auf Schmelzfluß weisen; hier wie bei der ähnliche Struktur zeigenden Quarzporphyrgrundmasse ist trockener Schmelzfluß ausgeschlossen.

Dagegen scheint der Schriftgranit sich unter ähnlichen Bildungen abgesetzt zu haben, wie sie E. Baur schildert und gelten vielleicht die von ihm abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten auch für diesen. Es werden sich solche Gesteine jedoch auch aus Schmelzfluß unter Mitwirkung von Wasser und Mineralisatoren bilden können, niemals aber aus trockenem Schmelzfluß. Die Porphyrgrundmasse könnte übrigens auch durch Einwirkung von Wasser und Mineralisatoren sekundär entstanden sein.

Umsetzung des Orthoklases in Kaolin. — Der Feldspat ist gegenüber den Atmosphärilien und dem Wasserdampf unbeständig. Durch überhitzten Wasserdampf wird Orthoklas in Kaolin umgewandelt.[3] Doch wird dasselbe Resultat unter Mitwirkung von Kohlensäure erreicht; es bildet sich nebenbei kohlensaures Kali. Hierbei treten aber komplizierte, noch nicht genügend aufgeklärte Prozesse ein, indem die Tonerdesilikate Kali möglicherweise adsorbieren. Daß aber, wie E. Baur annimmt, die Kaolinisierung nur durch überhitztes Wasser möglich sein soll, ist den geologischen Verhältnissen nach unwahrscheinlich. Neuere geologische Studien von A. de Launay[4] und H. Rösler[5] machen es im Gegenteil wahrscheinlich, daß zur Kaolinbildung die Mitwirkung von Fluoriden nötig ist, sie wird durch Pneumatolyse herbeigeführt.

Bildung von Zeolithen in der Natur. — Man nimmt gewöhnlich an, daß Zeolithe aus Feldspäten, Nephelin, Leucit, Augit auf sekundärem Wege durch Lösung bei genügend hoher Temperatur entstanden sind, was auch in sehr vielen Fällen zutreffend ist. Die Reaktionen sind reversibel, im Schmelzfluß bilden sich die Feldspäte zurück. Es frägt sich aber, ob Zeolithe nicht auch primär aus einem wasserhaltigen Schmelzmagma entstehen können. Dies wird aber nur in wenigen Fällen möglich sein, da viele Zeolithe bei hoher Temperatur nicht mehr stabil sind, es würde dann wahrscheinlich aus der Lösung von

---

[1] Die Silikatschmelzlösungen, Christiania 1903. — [2] Vergl. E. Weinschenk, Grundz. d. Gesteinslehre 1902, p. 154. — [3] J. Lemberg, Z. d. geol. Ges., **28**, 569; E. Baur, Chemische Kosmographie 93. — [4] Fuchs und A. de Launay, Traité des gites minéraux, 1893. — [5] N. Jahrb. f. Min., Bl.-Bd. **15**, 1902, 231.

ltronzeolithen der bis 400° und darüber stabile Analcim entstehen, oder auch i noch höherer Temperatur Nephelin und Albit. Auch die Kalkzeolithe haben rschiedene Stabilität, wahrscheinlich sind Apophyllit und Chabasit die stabileren r höhere Temperatur. Es würde sich also nur um wenige Zeolithe handeln id für diese wäre also eine Bildungsweise bei höherer Temperatur als letzte imäre Bestandteile aus wasserhaltigen Magmen nicht ganz unmöglich. Es ist es auch für den Analcim bereits ausgesprochen worden. Hier ist nun auch ran zu erinnern, daß bereits R. Bunsen die Möglichkeit der Verschmelzung n flüssigem Wasser mit dem Silikatmagma für die Bildung isländischer Zeolithe Anspruch genommen hat. Bei der primären Bildung von Analcim müßte er nach dem früheren keine viel höhere Temperatur als 400° angenommen rden und es ist fraglich, ob dann auch bei Gegenwart von viel Wasser ein hmelzfluß denkbar ist bei so niedriger Temperatur. Ich halte es für wahrheinlicher, daß sich die Zeolithe nach Erstarrung des Magmas in Hohlräumen s überhitzter wässeriger Lösung, wie bei den Versuchen pag. 217, absetzen.

Das Wasser wäre, da durch das Silikat die kritische Temperatur erhöht rd, als flüssig anzunehmen. Man kann mit H. W. Roozeboom[2] (welcher übrigens ch dem älteren Standpunkt die Zeolithe zu den Hydraten rechnet) annehmen, ß die Löslichkeit von Wasser in geschmolzenen Silikaten beim Überleiten von mpf auch noch bei Drucken von 1 Atmosphäre oder weniger zuläßig ist. Daß ch andere wasserhaltige Silikate bei höherer Temperatur sich aus Schmelzfluß lden können, ist möglich.[3] Hierbei käme nach H. W. Roozeboom auch der Dampfuck der erstarrenden und der noch nicht erstarrten Schmelze in Betracht.[4]

Vergleich zwischen wässeriger Lösungen von Silikaten und likatschmelzen. — Man hat oft die Silikatschmelzen mit wässerigen verinnten Lösungen parallelisiert und auf sie die Gesetze, welche für letztere genden wurden, angewandt; es ist daher von Wichtigkeit, zu ersehen, ob eine nalogie vorhanden ist. Wenn wir diejenigen Silikatschmelzen nehmen, welche r unter Zuhilfenahme von Schmelzmitteln (Mineralisatoren) erzeugen, wenn r z. B. grosse Mengen von Chloriden, Fluoriden, Boraten zu einer Silikathmelze zusetzen, so spielen erstere die Rolle des Lösungsmittels, und es kann ohl kein wesentlicher Unterschied zwischen solchen Lösungen und wässerigen funden werden. Die lösende Rolle des Wassers wird von dem im Überschuß findlichen Chlorid, Borat etc. eingenommen.

Genauere Untersuchungen stehen vorläufig zwar noch aus, doch dürften ich die Reaktionen zwischen den Silikaten in einer solchen Schmelzlösung ialog jenen in wässerigen Lösungen sein, das Lösungsmittel verflüchtigt sich ich hier bei den natürlichen Prozessen, wie sich bei wässerigen Lösungen das asser verflüchtigt, und man kann hier isotherme Erstarrung annehmen.

Es werden daher die Lösungsgesetze hier anwendbar sein, und wir sahen iher, daß auch doppelte Umsetzungen von reziproken Salzpaaren vorkommen, elche nach den früher betrachteten Gesetzmäßigkeiten vor sich gehen. Bei ockenen Schmelzen haben wir in der Temperatur einen bedeutenden Unterschied rischen beiden Arten von Schmelzen kennen gelernt; gewisse Mineralien können i jener Temperatur nicht zur Kristallisation gelangen, sondern verbleiben glasig. i dem trockenen Schmelzfluß ist auch die Abkühlungsgeschwindigkeit eine viel ößere, und schon aus dem Studium der Schlacken geht hervor, daß diese Gehwindigkeit eine Rolle spielt.

Mehr fraglich ist aber die Parallelisierung der trockenen Schmelzen, des inen Silikatschmelzflusses mit wässerigen Lösungen, wie wir bereits früher

---

[1] Vgl. A. Pelikan, Sitz.-Ber. Akad. Wien 111, I, 341, 1901. — [2] Heterogene Gleichwichte II, 357, 1904. Braunschweig, Fr. Vieweg. — [3] So gelang mir die Synthese des Epidots s Schmelzfluß (N. J. f. Min. 1897, I, 1). Im allgemeinen dürften in der Natur solche Verltnisse doch selten sein. — [4] Heterogene Gleichgewichte II, p. 358.

(pag. 119) sahen. Es fehlt hier das gemeinsame Lösungsmittel, das Wasser, und es lösen sich gegenseitig die Silikate selbst. Die Ausscheidung erfolgt nur bei Temperaturerniedrigung.

H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM nimmt in seinem neuesten Werke wie andere physikalische Chemiker an, daß auch die trockenen Schmelzen mit den wässerigen Lösungen zu identifizieren sind. Es scheinen aber doch Unterschiede zu bestehen. Wie wir gesehen haben, folgen nur die Silikatgläser dem F. RAOULTschen Gesetz, bei diesen erhalten wir auch eutektische Mischungen, aber auch hier sind die Schmelzpunktserniedrigungen gering und den Konzentrationen nicht proportional. Die trockenen Schmelzen stellen jedenfalls sehr konzentrierte Lösungen vor und von größtem Einfluß ist bei ihnen die Kristallisationsgeschwindigkeit und das Kristallisationsvermögen; während diese bei wässerigen Lösungen geringe Unterschiede zeigen, sind letztere für die Schmelzen sehr bedeutend, daher hängt die Ausscheidungsfolge nicht von der Konzentration allein, sondern vielfach von jenen Faktoren ab, auch sahen wir den großen Einfluß der Unterkühlung. Zur Aufklärung wären auch neue Bestimmungen von Schmelzwärmen reiner Silikate sehr nötig.

Eine große Analogie ist aber sicher vorhanden, die Gläser verhalten sich wie Lösungen und es sind daher die Lösungsgesetze für sie im allgemeinen anwendbar, man kann sie aber nur als konzentrierte Lösungen betrachten; theoretisch wäre die VAN'T HOFFsche Formel anwendbar, aber eine Reihe von Faktoren bringt Unregelmäßigkeiten hervor, die Kurven werden durch Bildung von isomorphen Mischungen, durch Spaltung und Aggregation von Verbindungen zu komplexen Molekülen beeinflußt.[1] Die eutektische Struktur tritt nur sehr selten bei eutektischen Mischungen auf und gerade Gesteine, wie Aplit, Pegmatit oder die Quarzporphyrgrundmasse, die in ihrer Struktur an eutektische Mischungen erinnern, sind aus stark wasserhaltigen Lösungen entstanden; daß sie die Eutektstruktur zeigen, dürfte dem Umstande zuzuschreiben sein, daß beide Komponenten, Quarz und Feldspat, sich gleichzeitig bildeten. J. L. VOGT hat in seinen »Silikatschmelzlösungen II« Gleichungen zur Berechnung der eutektischen Mischungen gegeben, unter Anwendung der VAN'T HOFFschen Formel (vergl. pag. 19 und 137). Ich habe einige dieser Mischungen unter dem Mikroskop kristallisieren lassen und keine gleichzeitige Kristallisation erhalten, ebenso ergaben unveröffentlichte Versuche von M. VUČNIK meistens keine Bestätigung solcher Berechnungen. Nur in zwei Fällen, darunter Olivin-Magnetit, ergab sich eine gewisse Übereinstimmung bezüglich der Konzentration resp. der Zusammensetzung der eutektischen Mischung, nicht aber bezüglich des Wertes von $\varDelta$ (pag. 137), der ungefähr $^1/_3$ so groß ausfällt, als die Berechnung ergäbe. Demnach würde der Punkt E (Fig. 42, pag. 131) auch in diesem Ausnahmsfalle nur bezüglich der Konzentration (x) übereinstimmen, die Kurven $S_A E$ und $S_B E$ würden also in einem Punkte E endigen, der höher gelegen wäre, als der berechnete Punkt; in den anderen Fällen ergab sich aber keine Übereinstimmung.

Bildung von Tonerdehydraten.

Interessant ist auch die Bildungsweise der Tonerde und ihrer Hydrate bei verschiedenen Temperaturen. Hydrargillit $Al(OH)_3$ bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur wahrscheinlich unter 100°. A. SÉNARMONT erhielt Diaspor $Al_2O_3 \cdot H_2O$ bis 260°, G. FRIEDEL[2] unter 400°, zwischen 400 bis 450° erhielt derselbe Forscher diesen und Korund Al_2O_3, über 450°—550° nur letzteren. Indessen sind diese Temperaturen nur die angewandten Maximaltemperaturen, aber nicht die Umwandlungstemperaturen, denn W. BRUHNS[3] erhielt bei Gegenwar

[1] Siehe auch R. KREMANN, Sitz.-Ber. Wien. Akad. **113**, 209, 1904. — [2] Bull. soc. min. **14**, 1891, 7. — [3] N. J. f. Min. 1889, II, 62.

r Spur von Fluorammonium schon bei 300° Korund und ich[1] erhielt solchen :h Einwirkung von Soda auf Chloraluminium bei 250—300°. Diaspor dürfte bei niedriger Temperatur bilden. Hier sind also noch quantitative Versuche g, bei welchen auch der Druck zu bestimmen wäre. Auch die Arbeiten[2] r kolloidales Aluminiumhydroxyd sind hierbei zu beachten.

Bildung der Eisenerze.

Auf die verschiedenen Eisenoxyde und Eisenoxydhydrate lassen sich die Regeln physikalischen Chemie anwenden, doch sind neue Versuche notwendig, um die wandlungstemperaturen und den Einfluß des Druckes zu bestimmen. Der Eisen- ız Fe_2O_3 scheint sich nur bei höherer Temperatur zu bilden, doch dürfte bereits 100° die Möglichkeit seiner Existenz vorliegen, wenigstens bei bestimmten Druck.

So erhielt A. Sénarmont allerdings wasserfreies Eisenoxyd bei 160—180° ch Fällung von Eisenchlorid mit kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem ron, die Substanz war nicht deutlich kristallinisch, wogegen W. Bruhns[3] bei abe von Fluorammonium Kristalle erhielt, wobei aber die Temperatur 300° rug. Bei einem Versuche von mir bildete sich Eisenglanz wahrscheinlich wenig r 100° durch Umkristallisieren; bei 250° erhielt ich ihn öfters als Nebendukt.[4] Goethit erhielt ich bei Erhitzen von kohlensaurem Kalk und Eisenorid zwischen 90—96°, Eisenglanz hatte sich nicht gebildet, der erhöhte Druck erstützt die Hydratation, weil sie unter Volumverkleinerung vor sich geht, er ß daher auf den Umwandlungspunkt Einfluß haben.

Versuche über die Bildung von Eisenoxydhydraten bei hohem Druck hat h Ruff[5] angestellt; bei 42° erhielt er ein Halbhydrat $Fe_2O_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, Hydroıatit, bei einem Druck von 5000 Atmosphären. In der Natur dürfte aber gee bei der Bildung der Eisenoxydhydrate hoher Druck nicht mitgewirkt haben, l dürfte sich bei niedriger Temperatur und normalem Atmosphärendruck das uneisen, der Limonit, bilden.

Bei der Bildung der Eisensteine und wohl auch der Tonerdehydrate, ist r außerdem noch, wie W. Spring und M. Lucion gezeigt haben, ähnlich wie der Umwandlung von Gips in Anhydrit noch die wasserentziehende Eigenaft der Salzlösungen in Berücksichtigung zu ziehen, welche ebenso wie Tematurerhöhung wirken kann, indem auch bei niederer Temperatur die Abeidung als wasserärmeres Oxyd bewirkt werden kann.[6]

Bildung der Natronkarbonate.

Das Ursprungsmaterial des natürlichen Natronkarbonats ist zum größeren Teil den Natronsilikaten zu suchen, welche durch Verwitterung fließender Gewässer stehen, andererseits dürfte Chlornatrium (zum Teil wohl als vulkanische Exıtion) dazu Anlaß geben. Wir hätten daher Natronkarbonat als direktes Zersetzungsdukt und solches, welches aus Chlornatrium oder aus Natriumsulfat entsteht.

Schon allein durch Kohlensäure kann Chlornatrium in Natronkarbonat umandelt werden, wie H. Schulze zeigte.[7] Auch eine andere Reaktion ist denk-, nämlich die Reduktion des Natriumsulfates zu Schwefelnatrium durch orga-:he Substanz und Einwirkung von CO_2 auf dieses.[8]

Die in der Natur vorkommenden Natronkarbonate sind: Trona $H_2Na_6C_4O_{12}$ H_2O, Thermonatrit $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ und Soda $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; dann ylüssit $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 5H_2O$.

Die Natriumkarbonate finden sich sowohl als Absätze von Natronseen als

[1] C. Doelter, Chem. Min. 154. — [2] J. M. van Bemmelen, Receuil d. Travaux chim. Pays-Bas, **7**, 75 (1888); H. W. Fischer, Z. f. anorg. Chem. **40**, 46 (1904); W. Herz, Ebenda, 156 (1902); A. Lottermoser, Anorg. Colloide, Ahrens, Sammlung chem. Vorträge, VI, 5—6, tgart 1901. — [3] W. Bruhns l. c., p. 62. — [4] Chem. Min., p. 156 — [5] Berl. chem. Ber. 3428, 1902. — [6] Z. f. anorg. Chemie, **2**, 1892, 195. — [7] Pflügers Archiv f. Physiol., 1882, 454. — [8] R. Brauns chem. Min., 350.

in Wüstengegenden. In den Natronseen kommt am häufigsten Chlornatrium vo dann folgt der Menge nach kohlensaures und schwefelsaures Natron; Chlornatriu ist zumeist in größeren Mengen vorhanden als Natronkarbonat, doch kann au das Gegenteil vorkommen. Auch die Menge des Sulfats kann die des Karbona übersteigen; der Gehalt an anderen Salzen ist dagegen sehr klein, namentlic an Magnesium- und Calciumkarbonat, nur wenn die Seen sehr salzarm sind, steig der Gehalt an letzteren.

Einer der reichsten Sodaseen ist der Owen's Lake in Inyo C[y] Californie (nach T. M. CHATARD[1]). Über die Bildungsweise dieser Salze liegen Arbeiten vo E. HILGARD, S. TANATAR und H. VATER, sowie ältere qualitative von STERI HUNT[2] und G. BISCHOF vor.[3]

E. HILGARD[4] beschäftigt sich speziell mit der Entstehung der in aride Gegenden Arabiens, Egyptens, der Sahara, der Wüste Gobi, Nevada und Uta auswitternden Karbonate und hat auch zwei Proben aus dem Tal von Sa Joaquin analysiert. Seiner Ansicht nach ist zur Umwandlung von Natriumsulfi oder Chlornatrium in Na-Karbonat die Gegenwart von Calciumkarbonat unerläßlicl Aus Glaubersalz und Calciumkarbonat entsteht Gips und doppeltkohlensaure Natron, je verdünnter die Lösung, je vollständiger ist die Reaktion. Zur Un wandlung jener Salze ist überschüssige Kohlensäure notwendig, welche zumei vulkanischen Ursprungs sein dürfte, zur experimentellen Behandlung wurden Alkal sulfatlösungen von fortschreitender Konzentration der Einwirkung von feinem g fällten $CaCO_3$ im Kohlensäurestrom ausgesetzt. Die Lösung wurde dann unte Luftabschluß filtriert und mit dem gleichen Volum hochgradigen Alkohols ve mischt, wodurch der Gips nebst dem $CaCO_3$ ausgefällt wurde.

Auch in einer weiteren Arbeit weist E. HILGARD[5] darauf hin, daß b höheren Konzentrationen der Lösungen während der Einleitung von Kohlensäu in die Alkalisulfatlösung sich Gips bildet. Bis 1 g Kaliumsulfat und 0,75 g Natriun sulfat im Liter wandeln sich in Gegenwart von überschüssigem Calciumkarbon vollkommen in Alkalibikarbonat um und es entstehen 1,173 g $K_2C_2O_5 \cdot 5H_2O$ bez. 0,889 g $Na_2C_2O_5 \cdot H_2O$. Eine Vermehrung der Sulfate über 4 g hat jedoc nur geringe Vermehrung der Alkalibikarbonate zur Folge.

S. TANATAR[6] vertritt die Annahme, daß Soda bei der Einwirkung de Natriumsulfats auf doppeltkohlensaures Natron entsteht; er untersuchte die Ein wirkung des Natriumsulfats bei einer Konzentration von 4 g und 20 g per Lite

Tabelle über einige Versuchsergebnisse von E. HILGARD u. S. TANATA (nach H. VATER).

Die Zahlen bedeuten Gramm und beziehen sich auf 1 Liter Lösung.

Menge des angewendeten Sulfats	Bei Anwendung von Kaliumsulfat		Bei Anwendung von Natriumsulfat			
	entsteht $K_2C_2O_5 \cdot H_2O$ in der kohlensäuregesättigten Lösung	bleibt K_2CO_3 beim Verdampfen der filtrierten Lösung	entsteht $Na_2C_2O_5 \cdot H_2O$ in der kohlensäuregesättigten Lösung		bleibt Na_2CO_3 in der gekochten filtrierten Lösung	
	nach E. HILGARD	nach E. HILGARD	nach E. HILGARD	nach S. TANATAR	nach E. HILGARD	nach S. TANATAR
4	2,367	0,17	2,024	1,243	0,16	0,021
10	2,52	0,18	2,12	1,596	0,17	0,292
20	—	—	—	2,778	—	0,991

[1] R. BRAUNS, ebd., 335. — [2] Americ. Jour., **28**, 1859. — [3] Chemische Geologie, 1864, 112. — [4] Berl. Ber., **25**, 3624, 1892. — [5] Americ. Journal of. sc. 1896, **152**, 100. [6] Berl. Ber. **29**, 1896, 434.

S. TANATAR schließt aus seinen Versuchen, »daß Soda in der Natur beim ammentreffen von Kohlensäure, Kalk- und Natriumsulfat immer entstehen kann . die Zersetzung der gebildeten Soda durch die entgegengesetzte Reaktion dach verhindert wird, daß Gips aus der Lösung auskristallisiert, Soda aber rasch gewaschen wird oder in einigen Gegenden auf die Oberfläche effloresziert«.

Die Resultate E. HILGARDS und S. TANATARS werden von H. VATER[1] durchbestritten. Bei seinen Versuchen ist Gips aus der Lösung nicht ausgeschieden den. Es bildet sich ein Doppelsalz $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$.

H. VATER hat die Möglichkeit, daß sich Gips ausscheidet, genauer studiert, lich jene Menge von Alkalisulfat bestimmt, welche nicht überschritten werden f, ohne daß bei ihrer Auflösung in gesättigter Calciumbikarbonatlösung sich s ausscheidet. Er berechnet für den von ihm versuchten Fall, daß die Menge gelösten Calciumbikarbonats 0,01 Gramm-Molekulargewicht und somit dieige der Calciumionen ebensoviele Gramm-Atomgewichte beträgt, 0,023 als die ahl der Gramm-Ionengewichte von SO_4; diesen entsprechen 4,01 g K_2SO_4 . 3,27 g Na_2SO_4. Bei seinen Lösungsversuchen ist aber keine Ausscheidung ı Gips aus der Lösung erfolgt. Außer auf die Möglichkeit der Gipsbildung noch bei der Auflösung von Alkalisulfaten in Calciumbikarbonatlösungen auf Bildung von Doppelsalzen zu achten, bei Gegenwart von K_2SO_4 kommt das ppelsalz $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ in Frage, vielleicht auch ein Natriumcalciumsulfat.

Das Verhalten des genannten Doppelsalzes zu Wasser und zu Kaliumsulfatungen ist von A. DITTE[2] untersucht worden, welcher das Doppelsalz sowohl ch Eintragung von Gips in gesättigte Kaliumsulfatlösung als auch umgekehrt stellt. Das Doppelsalz kann sich nach A. DITTE nur in solchem Wasser bilden, lches bei 15° C. wenigstens ca. 25 g Kaliumsulfat im Liter gelöst enthält. In er noch mit dem Doppelsalze gesättigten Lösung findet sich weniger Calciumfat vor, als in reinem Wasser. H. VATER erhielt das Doppelsalz bei 0,225 Grammlekulargewicht Kaliumsulfat. Bei Auflösung von Natriumsulfat entstand kein derschlag.

Die Erscheinungen bei der Verdunstung von alkalisulfathaltigen Calciumarbonatlösungen wurden von H. VATER näher untersucht, indem er Calciumarbonatlösungen mit 0,00005—0,5 Gramm-Molekulargewicht Kaliumsulfat und ciumbikarbonatlösungen nur mit 0,00005—1 Gramm-Molekulargewicht Natriumfat bei 15—20° C. verdunsten ließ.

Das Ergebnis seiner Kristallisationsversuche war folgendes: Calciumbikarbonatungen mit einem Gehalt an Kaliumsulfat unter ca. 0,2 Gramm-Molekulargewicht Liter scheiden beim Verdunsten das Ca als Karbonat ab.

Lösungen mit höherem Gehalt scheiden jenes Element anfangs als Kaliumiumsulfat, dann ebenfalls als Calciumkarbonat ab. In natriumsulfathaltigen ciumkarbonatlösungen entsteht beim Verdunsten als feste Phase ausschließı Calciumkarbonat. Bei der Einwirkung von Alkalisulfatlösungen auf festes ciumkarbonat und Kohlensäure im Überschuß entsteht, so lange der Gehalt Alkalisulfat sehr gering ist, keine Gipsausscheidung und ist ebenfalls die völlige kbildung des gelösten Calciumsulfats zu erwarten. Wenn außer Calciumkarbonat l Kohlensäure im Überschuß noch größere Mengen von Alkalisulfat angewendet den, tritt Gipsbildung ein. Wenn jedoch infolge Verlustes der Kohlensäure ciumkarbonat umkristallisiert, hat der Gips wieder die Tendenz sich zu lösen l wird von dem Alkalikarbonat in Calciumkarbonat verwandelt; es findet also kbildung der Kohlensäure statt.

S. TANATARS Angabe, daß, wenn Calciumkarbonat und Kohlensäure im erschuß zugegen sind und auch größere Mengen von Alkalisulfat (4 g im Liter) ewandt werden, Gipsabscheidung eintritt, wurde von H. VATER bestätigt.

---

[1] Z. f. Krist. **30**, 1899, 373. — [2] C. R. 1874, **79**, 1254.

E. HILGARD[1] und S. TANATAR lassen bei dem Vorgang in der Natur Karbonatlösungen an der Atmosphäre verdunsten, nach H. VATER bilden dann aus Alkalikarbonat und Calciumsulfat die ursprünglichen Salze, Calci karbonat und Alkalisulfat, wieder zurück, falls vorher keine Trennung der sprünglichen Salze erfolgte.

Eine solche Trennung tritt aber nach S. TANATAR dann ein, wenn so sta Alkalisulfatlösungen einwirken (10 g Na_2SO_4 im Liter), daß Gipsabscheidung folgt und dann die Lösungen wegsickern oder zur Bildung von Effloreszen emporsteigen. Hier spielen auch Bodenbakterien eine Rolle. Jene Konzentratio grenze von 10 Gramm ist nach S. TANATAR die, bei der Bodenbakterien no leben können; ist das nicht mehr der Fall, so würde die Humusbildung damit die Entwickelung der Kohlensäure aufhören.

Durch weitere Experimente müsste nach H. VATER ermittelt werden, wie Boden Lösungen, die durch Einwirkung von verdünnten Alkalisulfatlösungen standen sind, eine derartige Spaltung erfahren, daß in einem Teil der Alk karbonatgehalt den Calciumsulfatgehalt übersteigt und sich bei vollständiger Ve dunstung Alkalikarbonat ausscheidet.

E. HILGARD hat den Ausführungen H. VATERS zufolge die Notwendigk der Trennung des Alkalikarbonats vom Calciumsulfate übersehen; er hält Einwirkung von beliebig verdünnten Alkalisulfatlösungen ohne weitere Bedingung für die Bildung von Alkalikarbonat für genügend. Weder E. HILGARD noc S. TANATAR haben nach ihm die Unterschiede zwischen experimenteller und natü licher Bildung erörtert. Bei der Bildung in der Natur ist noch eine andere Mög lichkeit der Trennung für beide Salze als durch die Ausfällung von Gips möglic

Unter dem Einflusse der Trockenheit an der Oberfläche des Bodens ste infolge der Kapillarität derselben das Wasser aus den tieferen Schichten zur Obe fläche, um dort zu verdunsten; das Wasser eilt beim Emporsteigen den gelöste Stoffen voran, wobei die Steighöhe der letzteren für verschiedene Stoffe ver schieden ist.[2]

Aus allen diesen vielfach widersprechenden und unklaren Angaben geht hervor, daß die Frage nicht gelöst ist. Sie kann auch nur durch systematische physikalisch-chemische Untersuchungen nach dem Vorbilde der Studien von J. H. VAN'T HOFF und W. MEYERHOFFER über die ozeanischen Salzablagerungen[3] gelöst werden, in denen bereits auch die Entstehungs- und Existenzbedingungen von Gips, Anhydrit, Syngenit und Gläuberit zum Teil festgestellt worden sind. Für die Frage, ob $CaSO_4$ oder $CaCO_3$ bei Einwirkung von CO_2 ausfällt, kommen die Arbeiten von A. FINDLAY und G. BODLÄNDER, für die Frage nach der Bildung von Alkalikarbonaten die Arbeiten von F. AUERBACH, P. FEDOTIEFF u. a. in Betracht.[4]

Eisensulfate.

R. SCHARIZER,[5] welcher die Genesis der natürlichen Eisensulfate verfolgte, hat namentlich die Reaktion zwischen Eisenoxydhydrat und neutralem Ferrisulfat studiert. Sowohl $Fe(OH)_3$ als auch Niederschläge von basischem Ferrisulfat werden von Lösungen des normalen Ferrisulfates aufgenommen; während sich aber der Lösungsprozeß bei basischen Ferrisulfaten ohne Zwischenreaktion vollzieht, muß $Fe(OH)_3$ zuerst unter Mitwirkung eines normalen Ferrisulfates in Fe_8SO_{12} umgewandelt werden. Die Menge des aufgelösten Ferrisulfates ist bei gleichbleibender Temperatur eine Funktion der Konzentration. Tritt $Fe(OH)_3$ in die Reaktion,

---

1 Die zur Umsetzung nötige Kohlensäure leitet E. HILGARD von der Zersetzung organischer Reste ab. — 2 Vergl. F. GOPPELSROEDER, Capillaranalyse 1901. — 3 Z. f. Kristall. **30**, 1899, 373. — 4 A. FINDLAY, Zeitschr. f. physikal. Chem. **34**, 409 (1900); G. BODLÄNDER, ebenda **35**, 23 (1900); F. AUERBACH, Zeitschr. f. Elektrochem. X, 161 (1904). — P. FEDOTIEFF, Z. f. physikal. Chem. **49**, 162 (1904). — 5 Zeitschrift für Kristallographie **30**, 1899, 209; dann **32**, **35**, 1902, 345, **37**, 1903, 529.

ist der Wert des Molekularquotienten $\frac{SO_4}{Fe_2O_3}$ der Lösung abhängig vom Ver-
tnis $Fe_L : Fe_F$ [Fe_L = Gesamteisen in der Lösung, Fe_F = Eisengehalt des $Fe(OH)_3$]
d wird um so kleiner, je größer die Menge Fe_F im Gegensatz zu Fe_L wird.
i der Zersetzung einer oxydierten Eisenvitriollösung, wie auch von $Fe_2S_3O_{12}$
die Zeit, welche vom Beginne der Zersetzung bis zur Herstellung des Gleich-
wichts verläuft, bei ersteren Lösungen um so größer, bei Lösungen von Ferri-
fat dagegen um so kürzer, je verdünnter die Lösungen sind. Die Existenz
r basischen Sulfate hängt nach R. SCHARIZER nicht nur von der Konzentration
ndern auch von der Temperatur ab. Bei Auflösen des Römerits $\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe_2}(SO_4)_4 \cdot 14\,H_2O$ [1] tritt eine Zerlegung in seine Komponenten Ferro- und Ferrisulfat
a; beim Eintrocknen scheiden sich zuerst Eisenvitriolkristalle ab und das Ferri-
lfat wird zu einem anfangs gelben Brei, der unter Beibehaltung seiner Form
einer anscheinend amorphen Masse erstarrt. Wenn man dagegen Römerit-
ılver mit sehr wenig Wasser zu einem steifen Brei anrührt, so erhält man Kristalle.
ömerit kann sich nicht durch Eintrocknen in der Natur bilden. Die Synthese
hrt zu dem Resultat, daß, wenn man zu Eisenvitriollösung Schwefelsäure bis
dem Verhältnis $3:4 = \overset{II}{Fe} : SO_3$ setzt, zuerst Eisenvitriol kristallisiert und dann
im Eintrocknen Ferrisulfat $(HO)_6Fe_2S_4O_{12} + 6\,H_2O$. Nach langem Stehen
lden sich Wärzchen, die aus unreinem Römerit bestehen. Die Bildung des
ömerits ist abhängig von der Feuchtigkeit der Luft, im Sommer beginnt sie,
ıld nachdem die Substanzen gemischt wurden. Hier wären nach dem Vorbilde
er Arbeiten J. H. VAN'T HOFF's Tensions- und Löslichkeitsbestimmungen nötig
ewesen, um die Umwandlungen kennen zu lernen. Im allgemeinen hängen ja
e Hydratbildungen von der Dampftension und die Eintrocknungsverhältnisse
ın den Gleichgewichtsbeziehungen mit den Lösungen ab.[2]

Über künstliche Kryolithe,

elche durch Zusammenbringen von wässerigen Lösungen von AlF_3 mit NaF und
F erzeugt wurden, siehe E. BAUD.[3] Wichtig ist dabei, daß die Bildungswärme
emessen wurde, fraglich ist, ob der Kryolith kristallisiert war. Für die Bildungs-
ärme der festen Verbindung aus den festen Einzelsalzen hat man:

$$Al_2F_6 + 6\,NaF = Al_2F_6 \cdot 6\,NaF + 166\ \text{Kj}\ (39 \cdot 7\ \text{Cal.}).$$

Entstehung der Steinsalzlager.

Durch Verdunstung des Meerwassers entstehen Steinsalz und andere Salze.
as Meerwasser enthält bekanntlich Chloride, Sulfate des Na, K, Ca, Mg, außer-
em auch Eisenoxyd und Bromide; im ganzen an festen Bestandteilen 37 · 65 in
oo Teilen nach B. USIGLIO. Über den Ursprung des Chlornatriums sind nun
ie Ansichten verschieden, ich halte es für wahrscheinlich, daß das Chlor vul-
unischer Herkunft ist und aus den großen Massen von Salzsäure stammt, die die
ulkane auswerfen, auch die übrigen Bestandteile der Meersalze stammen wahr-
heinlich aus vulkanischen Gesteinen. Das vollsändige Bild einer ozeanischen
ılzlagerstätte ist die Staßfurter Mulde. Nach B. USIGLIO[4] scheiden sich bei
erdunstung aus Meerwasser zuerst die geringen Mengen Eisenoxyd und Kalk-
ırbonat aus, dann bei bedeutender Einengung Kalksulfat und erst, wenn noch $^1/_{10}$
es ursprünglichen Volums vorhanden ist, Chlornatrium. Daher ist das unmittel-
ır über Kalk Liegende, die Unterlage im Steinsalzlager stets Anhydrit oder Gips.[5]

[1] Nach G. TSCHERMAK enthält Römerit jedoch nur 12 Mol. Wasser. — [2] Vergl. auch die
hönen Studien von G. M. RUTTEN, mitgeteilt durch J. M. VAN BEMMELEN, Zeitschr. f. anorg.
ıem. **30**, 342 (1902), sowie C. HOITSEMA, Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 651 (1895). —
C. R. **135**, 1337 (1902). — [4] B. USIGLIO, Annales chim. et. phys. **24**, 189 (1849). — [5] J. ROTH,
ıemische Geologie I, 550.

Enthielt das Meerwasser Ton suspendiert, so bildet sich Salzton. Über dem Steinsalz finden sich die »Abraumsalze«, die aber nicht überall erhalten sind, resp. sich nicht überall bilden konnten. Über die geologischen Ursachen der Bildung eines Steinsalzlagers herrscht Uneinigkeit, man kann im allgemeinen sagen, daß Steinsalz auf zweierlei Arten, durch Bildung aus Salzseen oder aus dem Meerwasser entstehen kann. Salzseen können wieder entweder aus Meerwasser stammen, wie der Eltonsee, oder aber wie das tote Meer aus Mineralquellen und Flüssen gespeist werden; solche hängen unbedingt mit dem Wüstenklima zusammen. Letztere Seen zeigen im Verhältnis zu den Seen, die aus dem Meerwasser ihren Ursprung haben, oder zu dem Meerwasser selbst, wenig Sulfate, aber viel Chloride; insbesondere sind sie reich an Magnesiumchlorid, welches gegenüber dem Natriumchlorid stark vorherrscht. Solche Seen kommen aber für die Steinsalzlösung weniger in Betracht. Auch zur Bildung eines Sees wie der Eltonsee wäre nach J. WALTHER[1] Wüstenklima erforderlich, aber andere Geologen nehmen mit G. BISCHOF an,[2] daß ein Salzlager entsteht, wenn ein Teil des Meeres durch eine Barre teilweise abgeschnitten wird, was J. WALTHER bestreitet. Zwischen der Zusammensetzung des Wassers eines Sees wie der Eltonsee und dem Ozeanwasser, wie auch zwischen der des letzteren und jener in den Buchten des Kaspischen Meeres bestehen oft tatsächliche Unterschiede. Im Eltonsee ist weit mehr Magnesiumchlorid als Chlornatrium vorhanden, dieser enthält so viel Magnesiumsalze, daß er mehr als Bittersee bezeichnet werden könnte. Der Vergleich des Wassers des Kaspischen Sees mit dem seiner Buchten ergibt, daß das Wasser z. B. der Karabugasbucht reicher an $MgCl_2$ ist als an $NaCl$ und es enthält wenig Schwefelsäure, das Steinsalz hat sich in den Buchten bereits ausgeschieden, während der Vergleich des Ozeanwassers mit dem des Kaspischen Meeres ergibt, daß jenes reicher an $NaCl$ ist und ärmer an Magnesiumsulfat. In jenen Fällen hat also das Ozeanwasser bereits einen Teil seiner Bestandteile abgesetzt.

Die Mineralien der Salzlagerstätten.

Es wird für das folgende von Interesse sein, die Mineralien zusammenzustellen, welche ein vollständiges Salzlager, wie das Staßfurter, zusammensetzen.

Chloride: Steinsalz $NaCl$, Sylvin KCl, Carnallit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Bischofit $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Tachhydrit $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$. (Akzessorisch tritt auch Salmiak auf.)

Sulfate: Glaserit $(K, Na)^2SO_4$, Thenardit Na_2SO_4, Glaubersalz $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$, Polyhalit $K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, Kainit $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$, Reichardtit $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Löweït $Na_4Mg_2 \cdot (SO_4)_4 \cdot 5H_2O$, Astrachanit (Astrakanit, Blödit) $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, Schönit (Pikromerit) $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, Leonit $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, Langbeinit $K_2Mg_2(SO_4)_3$, Krugit $Ca_4K_2(SO_4)_6 \cdot 2H_2O$, hexagonales Halbhydrat $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$,[3] Anhydrit $CaSO_4$, Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, Vanthoffit $Na_6Mg \cdot (SO_4)_4$. Hierzu käme noch der Glauberit $CaNa(SO_4)_2$ und Syngenit (Kaluszit) $CaK_2(SO_4)_2H_2O$. Zu erwähnen wäre auch das Chlorid Douglasit $2KCl$, $FeCl_2 \cdot 2H_2O$, welches deshalb von Interesse ist, weil es auch nach J. PRECHT das Material zu dem vom Carnallit eingeschlossenen Eisenglimmer geliefert hat. In der Carnallitregion werden noch genannt die Borate: Boracit $(Mg_3B_8O_{15})_2MgCl_2$, Pinnoit $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$, Ascharit $(Mg_3B_2O_5)_3 \cdot 2H_2O$, Heintzit, Hintzeit, Kaliborit $KMg_2B_9O_{16} \cdot 8H_2O$, Sulfoborit $(MgSO_4)_2 \cdot (Mg_2B_2O_5)_2 \cdot 9H_2O$. Mit Ausnahme des Boracit sind dies äußerst seltene Mineralien.

Nach C. DIEULAFAIT enthalten die ersten Niederschläge von Kalkkarbonat und Gips Strontian (C. R. **84**, 1303, 1899); auch F. BISCHOF konstatierte im

---

[1] J. WALTHER, Centralblatt für Mineralogie 1903, 211. — [2] C. OCHSENIUS, Die Bildung der Steinsalzlager. Halle 1877. — Centralbl. f. Min. 1903, 416. — [3] Dieses kommt in Staßfurt nicht vor.

Anhydrit Strontian (Z. d. d. geol. Gesell. **17**, 430, 186). Siehe Lit. auch bei Roth (Allg. chem. Geolog. I, 550). Nach A. de Schulten bildet sich Kainit durch Eindampfen und Abkühlung einer Lösung von 500 g Magnesiumchlorid, 50 g Kalisulfat und 50 g Bittersalz (C. R. **111**, 428, 1890). (Über Synthese von Polyhalit siehe E. E. Basch, Sitz.-Ber. Berl. Akad. 1900, 1084.)

Entstehung der ozeanischen Salzlagerstätten. — Eine der wichtigsten Anwendungen der physikalischen Chemie ist die Erklärung der Entstehung der Mineralien der Staßfurter Salzregion durch J. H. van't Hoff, W. Meyerhoffer und ihre Mitarbeiter.[1] Eine eingehende Schilderung der Bildungsweise der Salzmineralien ist jedoch hier nicht beabsichtigt, da in diesem Handbuche aus der Feder W. Meyerhoffers eine detaillierte Darstellung des Gegenstandes erfolgt; weil aber die hier angewandte Methode vorbildlich für ähnliche Arbeiten ist, so wird es doch notwendig sein, auch hier die Methode J. H. van't Hoffs wenigstens kurz zu behandeln.

Die Staßfurter Salzregion resp. deren schichtweise Ablagerungen werden von unten nach oben in vier Regionen untergebracht, in die Anhydrit-, Polyhalit-, Kieserit- und Carnallit-Region. Die Mächtigkeit jener vier Regionen beträgt je 100, 63, 56 und 30 Meter. Diese Mineralien sowie Steinsalz werden als das Produkt der direkten Einengung einer dem Meerwasser ähnlichen Salzlösung betrachtet und als primäre bezeichnet, im Gegensatz zu den sekundär entstandenen Chloriden Sylvin, KCl (aus Carnallit entstanden) und Kainit (aus Carnallit und Kieserit gebildet.)

Die ersten Versuche waren von B. Usiglio[2] durch Einengung von Meerwasser angestellt worden, wobei aber die Temperatur nicht konstant erhalten wurde. B. Usiglio erhielt neben Chlornatrium zuerst Gips, dann die Sulfate Bittersalz, Schönit, ferner die Chloride Carnallit und Bischofit; ein Teil der Salzmineralien entging ihm also.

Statt der Kristallisationsversuche schlägt J. H. van't Hoff[3] einen anderen Weg ein, indem er die Löslichkeit aller vorkommenden Verbindungen sowohl jeder für sich als auch paarweise und ferner auch zu dritt und zu viert systematisch erforscht. Kristallisationsversuche ergeben hier nicht alle in der Natur vorkommenden Mineralien; die beobachtete Reihenfolge war

1. $NaCl$,
2. $NaCl + MgSO_4 \cdot 7H_2O$,
3. $NaCl + MgSO_4 \cdot 6H_2O$,
4. $NaCl + MgSO_4 \cdot 6H_2O + KCl$,
5. $NaCl + MgSO_4 \cdot 5H_2O + KCl$,
6. $NaCl + MgSO_4 \cdot 4H_2O$ + Carnallit,
7. $NaCl + MgSO_4 \cdot 4H_2O$ + Carnallit + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Wenn daher ein Meerwasser von der heutigen Zusammensetzung bei 25° eintrocknet, bilden sich neben Steinsalz der Reichhardtit, Kainit, Kieserit, Carnallit, Bischofit. Bei den Laboratoriumsversuchen bleiben Kainit und Kieserit aus, die Lösungen bleiben an diesen Körpern beständig übersättigt. Man muß übrigens bei den Versuchen dafür Sorge tragen, daß nach Überschreitung einer Grenze die ausgeschiedenen Salze von der Mutterlauge wieder abgeschöpft werden, da sie sonst wieder in Lösung gehen; in der Natur wird dies auf andere Weise besorgt, durch Überkrustung der Bodenkörper, wodurch sie der Lösung entzogen werden. J. H. van't Hoff und W. Meyerhoffer[4] haben nun die

---

[1] Berl. Akad. Berichte 1897 bis 1905. — [2] Annales de chimie et de phys. 1849, **27**, p. 172, 189. — [3] Ich verweise auf die Arbeit von J. H. van't Hoff, Acht Vorträge über physik. Chem. Braunschweig, bei Fr. Vieweg u. Sohn, 1902. — [4] J. H. van't Hoff und W. Meyerhoffer, Sitz.-Ber. Berl. Akad. 1899, I, 372.

Zusammensetzung des Meerwassers studiert und berechnen für die Salze aus den vorhandenen Analysen desselben die Mengen:

$$1{,}1969\ Na_2Cl_2,\quad 0{,}0262\ K_2Cl_2,\quad 0{,}1873\ MgCl_2,\quad 0{,}0909\ MgSO_4.$$

Sie haben dann die Zusammensetzung des Meerwassers bei Anfang der Magnesiumsulfatausscheidung und bei Anfang der Chlorkaliumausscheidung bestimmt.

J. H. van't Hoff sucht folgende Frage zu lösen: Welches ist der Einfluß der Zusammensetzung der Lösung sowie der Einfluß von Temperatur und Druck auf die Natur der gebildeten Ausscheidungen?[1]

Sehen wir von den letztgenannten Faktoren vorläufig ab und betrachten wir die Zusammensetzung des Meerwassers, wenn dasselbe so weit konzentriert wird, daß die Ausscheidung von NaCl beginnt; diese ist:

$$1000\ H_2O \cdot 47\ Na_2Cl_2 \cdot 1{,}03\ K_2Cl_2 \cdot 7{,}36\ MgCl_2 \cdot 3{,}57\ MgSO_4,$$

oder wenn wir auf 100 NaCl umrechnen, entsprechen diesen:

$$2{,}2\ KCl,\quad 7{,}8\ MgCl_2,\quad 3{,}8\ MgSO_4.$$

Man sollte nun meinen, daß bei Einengung die Ausscheidungen nach den Löslichkeiten in Wasser sich folgen, d. h., daß die schwerlöslichen zuerst, die leichtlöslichen zuletzt kommen. Im allgemeinen trifft dies zu, aber vollkommen streng ist die Regel nicht gültig.

Ähnliches sahen wir auch bei Schmelzen, bei denen nebenbei die Zeit, ausgedrückt durch die Kristallisationsgeschwindigkeit, noch äusserst wichtig ist, dann das bei Absätzen aus wässerigen Lösungen weniger wichtige Kristallisationsvermögen, sowie die Abkühlungsgeschwindigkeit; während bei den Versuchen von J. H. van't Hoff die Temperatur im voraus für die Lösung bestimmt war, die bei konstanter Temperatur von 25° eingeengt wurde, kommt dort die Temperatur noch viel mehr in Betracht.

Bei der Reihenfolge der Ausscheidungen spielt die Zusammensetzung der Lösung eine wichtige Rolle, die Löslichkeit im Wasser ist mit maßgebend, aber sie wird durch die weiteren Bestandteile, welche in derselben Lösung sich befinden, wie wir wissen, beeinflußt, dies sahen wir ja auch in vielen anderen Fällen. Um die angeregte Frage zu studieren, wählen wir zuerst den einfachsten Fall zweier Salze z. B. KCl und NaCl, und sehen, welches von ihnen bei 25° zuerst kristallisieren wird.

Die Antwort gibt die Analyse einer bei 25° mit beiden Salzen im Überschuß lange genug bis zur Herstellung des Gleichgewichts gerührten Lösung, welche die Zusammensetzung zeigt:

$$1000\ H_2O,\quad 89\ NaCl,\quad 39\ KCl.$$

In Lösungen, in welchen das Verhältnis von NaCl zu KCl stärker wäre als $89 \cdot 58{,}5 : 39 \cdot 74{,}5$, wird sich zuerst Chlornatrium ausscheiden, im umgekehrten Falle zuerst KCl.

Die graphische Darstellung J. H. van't Hoffs besteht darin, daß auf einer vertikalen Achse ein Punkt A entsprechend der Löslichkeit des Steinsalzes aufgetragen wird (111 NaCl in 1000 H_2O), und auf der zweiten ein Punkt B entsprechend der Löslichkeit von Chlorkalium (Sylvin), von welchem 88 Teile in 1000 Wasser löslich sind. Der Punkt C ergibt sich aus der früher erwähnten Zusammensetzung der mit beiden Salzen gleichzeitig gesättigten Lösung, nämlich 89 NaCl, 39 KCl (vergl. Fig. 61).

Trägt man die NaCl-Menge auf einer vertikalen, die KCl-Menge auf der horizontalen Achse auf, so erhält man die drei Punkte C, A, B den obigen

---

[1] Berl. Akad. 1899, 374. — [2] J. H. van't Hoff, Acht Vorträge über physik. Chem., 1902. Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen I. Braunschweig, Fr. Vieweg, 1905.

en entsprechend. Linie *AC* entspricht dann der Sättigung an Chlornatrium steigendem Chlorkaliumgehalt. Bei der Einengung ändert sich bis zur Abeidung festen Salzes das Mengenverhältnis der Chloride nicht, dagegen Wassergehalt, und daher der Betrag der oride auf 1000 Wasser. Es entspricht dies r Bewegung, die sich in gerader Linie von m Punkt *c* ausgehend von *O* in der Richtung Pfeiles entfernt, der Schnittpunkt mit *BC* in *d* eutet den Anfang der Chlorkaliumausscheidung. Punkt *C* ist der Punkt, bei dem die gleichzeitige scheidung beider Salze anfängt und nach weiterer sserentziehung unter vollständigem Eintrocknen Abschluß kommt; J. H. VAN'T H FF nennt sen Punkt den Kristallisationsendpunkt.

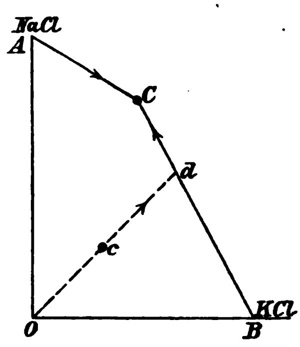


Fig. 61.

Scheidet sich KCl längs *BC* aus, so entfernt n sich von dem Punkte *B*, in welchem Sättigung Chlorkalium besteht, scheidet sich NaCl längs aus, so entfernt man sich von Punkt *A*, in n Sättigung an Chlornatrium besteht.[1]

Die Lösung entfernt sich beim Auskristallisieren in ihrer Zunmensetzung immer mehr von derjenigen, welche nur das Ausstallisierende enthält und daran gesättigt ist. Setzt man Wasser und das n ausscheidende Salz hinzu, so wird dann die Lösung offenbar mehr und mehr zu er gesättigten dieses Salzes allein, da die anderen Bestandteile allmählich relativ en den Zusatz verschwinden. Bei drei oder vier Salzen wird die Sache komierter, bleibt aber durch diesen auch dann noch giltigen Satz übersichtlich.

Setzen wir zu den zwei früheren Salzen noch Magnesiumchlorid und gnesiumsulfat hinzu, so haben wir die Kombinationen derselben zu studieren, rst die von KCl und $MgCl_2$, aus welchen der Carnallit entsteht, dann dieige von $MgCl_2$ und Magnesiumsulfat; da aber aus KCl und letzterem sich h Kaliumsulfat bilden kann, so haben wir noch Magnesium- und Kaliumat, dann schließlich Kaliumsulfat und KCl zu berücksichtigen. Als Grundlage nen nun die Löslichkeitsdaten, welche dann für elf Lösungen die Sättigung den einzelnen vier Salzen und deren möglichen Kombinationen angeben. se Löslichkeitsverhältnisse wurden experimentell geprüft, und die Sättigung mit verschiedenen Salzen KCl, KCl + Carnallit, $MgCl_2$ + Carnallit etc. bestimmt; n hat im ganzen elf solcher Löslichkeitsbestimmungen zu machen.

Die graphische Darstellung (Fig. 62) ist für diese Fälle noch einfach, es ssen aber die Einzeichnungen nicht mehr in einem, sondern in vier adranten erfolgen, indem die früher (Fig. 61) angewandten Achsen über den nkt *O* verlängert werden. Man erhält dann auf den Verlängerungen noch zwei nkte *C* und *D* (Sättigung an $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und K_2SO_4) und hat die frühere stellungsweise noch viermal anzuwenden, indem man in den vier angegebenen htungen zuerst die vier Einzelsalze Chlorkalium, Chlormagnesium, Magnesiumat, Kaliumsulfat aufträgt, in die zwischenliegenden Quadranten kommen n die vier paarweisen Kombinationen; es tritt aber in drei Quadranten eine mplikation durch Bildung neuer Kristallverbindungen ein: so tritt die Doppelbindung Carnallit $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6\,H_2O$ auf[2] (zwischen *A* und *B* in *E* und *F*), schen *C* und *D* tritt in *JK* der Schönit und zwischen *B* und *C* längs *HG*

[1] Der Kristallisationsendpunkt hat die Eigenschaft, daß die Lösung sich von ihm nicht ernen kann, ohne sich ihrer Zusammensetzung nach einem der Körper, an denen sie gesättigt zu nähern; die Lösung muß hier, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, eintrocknen. — ieser Fall wird von J. H. VAN'T HOFF besonders behandelt. l. c., p. 69 und: Zur Bildung ozeanischen Salzablagerungen, l. c., p. 13.

das Salz $MgSO \cdot 6H_2O$ auf. Der Gang der Kristallisation wird wied· die Pfeilrichtungen (Fig. 62 und Fig. 63) gegeben. Die Kristallisatio

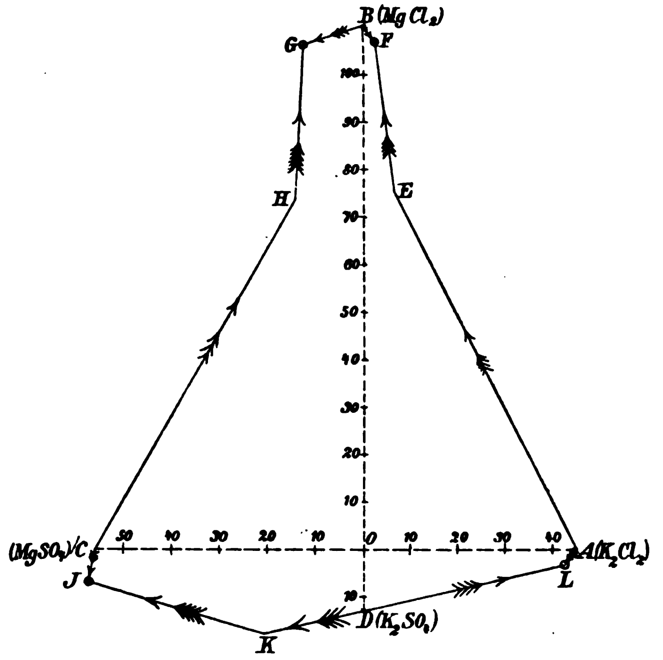


Fig. 62.

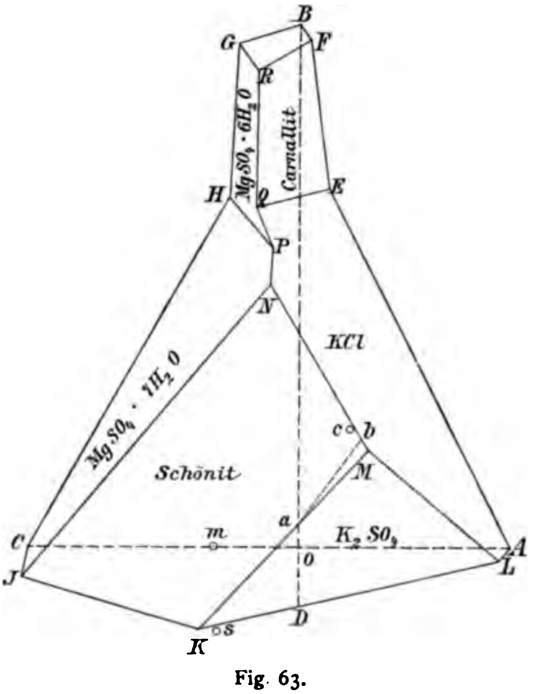


Fig. 63.

sind *F*, *G*. ,
Es bleibt a
eine weitere R
Möglichkeiter
müssen auch
sungen, welch
zeitig Cl, K,
SO_4 enthalter
tracht gezoger
Nachdem :
Punkt, in
gleichzeitig S
an Chlorkaliu
Kaliumsulfat
bestimmt hat
man Magnes
rid oder Ma
sulfat hinzu,
man aber d
sorgen hat,
erstgenannten
salze im Übe
mit der Lö
Berührung
Selbstverständ
immer wie au
die Tempera
stant bei 25
halten. Auch
schließlich ei
erreicht, bei
die Lösung
nicht mehr Ma
aufnehmen k
immer an KC
Sulfat gesättig
bei Übersc
jenes Sättigu
tes scheide
das Magne
$K_2Mg(SO_4)_2$
(Schönit) aus.
sung wird nu
siert und erg
$1000H_2O$, 2
$11MgSO_4$, 2
Die Aufga
steht also in c
suchen solch
drei Salzen ge

Lösungen, theoretisch wären 35 möglich, in Wirklichkeit reduzieren : auf fünf. Es scheiden sich also zuerst Chlorkalium und Schönit au

$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, nach Entfernung der Ausscheidung kommt Magnesiumsulfat und Chlorkalium, dann als drittes Salz $MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$ hinzu; von nun an ist es letzteres mit KCl, bis als drittes Carnallit entsteht, dann folgen dieser und $MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$, bis zuletzt $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ hinzukommt und die Lösung unter Bildung von Carnallit, $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$ eintrocknet. Bei der graphischen Darstellung muß eine neue Achse gewählt werden, senkrecht zu den beiden früheren im Schnittpunkt *O*, auf dieser wird die Summe der gelösten Moleküle aufgetragen, und so wird das Ganze im Raummodell dargestellt und auf die Ebene *ABCD* projiziert (Fig. 63), indem man die verschiedenen Punkte, die sich auf Sättigung beziehen, durch Gerade verbindet.

Die Zusammensetzung der noch komplizierteren Systeme von wässerigen Lösungen, welche NaCl, KCl, $MgCl_2$ und Magnesiumsulfat enthalten und gesättigt sind jeweils an NaCl plus einem, zwei oder drei Salzen (vergl. Tabelle), wird ähnlich wie in Fig. 63 durch ein System von Flächen, Linien und Punkten in Fig. 64 resp. 65 wiedergegeben. Diese graphische Darstellung aller Bestimmungen (die Kalksalze sind darin nicht berücksichtigt), also die Zusammenstellung der Bestimmungen, welche sich auf die Löslichkeitsverhältnisse der Sulfate und Chloride von Magnesium und Kalium und Sättigung an Chlornatrium beziehen, wird hier durch die Projektion eines räumlichen Modelles gegeben, welches für die Temperatur von 25° gilt. Die erhaltenen zwölf Felder geben dieEntstehungsgrenzen der elf Salzmineralien: Bischofit, Sylvin, Thenardit, Carnallit, Glaserit, Astrachanit, Reichardtit, Kieserit, Schönit, Leonit, Kainit, außerdem noch ein zwölftes der Verbindung $MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$ entsprechendes.[2] Als Grundlage des Modells dient folgende Tabelle, wobei sich die Sättigung in Mol. auf 1000 Mol. H_2O bezieht. (Fig. 65.)

	Sättigung an Chlornatrium und an	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4
O.	. . . .	$55^1/_2$	—	—	—	—
A.	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1	—	106	—	—
B.	KCl	$44^1/_2$	$19^1/_2$	—	—	—
C.	Na_2SO_4	51	—	—	—	$12^1/_2$
D.	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Carnallit	1	$^1/_2$	105	—	—
E.	KCl, Carnallit	2	$5^1/_2$	$70^1/_2$	—	—
F.	KCl, Glaserit	44	20	—	—	$4^1/_2$
G.	Na_2SO_4, Glaserit	44	$10^1/_2$	—	—	$14^1/_2$
H.	Na_2SO_4, Astrachanit	46	—	—	$16^1/_2$	3
I.	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Astrachanit	26	—	7	34	—
J.	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ . .	4	—	$67^1/_2$	12	—
K.	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kieserit	$2^1/_2$	—	79	$9^1/_2$	—
L.	Kieserit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1	—	101	5	—
M.	KCl, Glaserit, Schönit	23	14	$21^1/_2$	14	—
N.	KCl, Schönit, Leonit	$19^1/_2$	$14^1/_2$	$25^1/_2$	$14^1/_2$	—
P.	KCl, Leonit, Kainit	$9^1/_2$	$9^1/_2$	47	$14^1/_2$	—
Q.	KCl, Kainit, Carnallit	$2^1/_2$	6	68	5	—
R.	Carnallit, Kainit, Kieserit	1	1	$85^1/_2$	8	—
S.	Na_2SO_4, Glaserit, Astrachanit . . .	42	8	—	16	6
T.	Glaserit, Astrachanit, Schönit . . .	$27^1/_2$	$10^1/_2$	$16^1/_2$	$18^1/_2$	—
U.	Leonit, Astrachanit, Schönit	22	$10^1/_2$	23	19	—
V.	Leonit, Astrachanit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.	$10^1/_2$	$7^1/_2$	42	19	—
W.	Leonit, Kainit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . . .	9	$7^1/_2$	45	$19^1/_2$	—
X.	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kainit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$3^1/_2$	4	$65^1/_2$	13	—
Y.	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kainit, Kieserit . .	$1^1/_2$	2	77	10	—
Z.	Carnallit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Kieserit . .	1	$^1/_2$	100	5	—

Vom Punkt *O* wird in der Zeichenebene die KCl-Menge nach rechts,[2] die $MgSO_4$-Menge nach links[3] und die $MgCl_2$-Menge nach oben[3] aufgetragen. Auf

[1] J. H. VAN'T HOFF, Sitz.-Ber. Berl. Akad. 1901, 1044. — [2] In doppelt molarer Einheit. — [3] In einfach molarer Einheit. Fig. 64 gibt als Projektion des Raummodells auf die Zeichenebene die älteren Löslichkeitsdaten, Fig. 65 die neuesten nach J. H. VAN'T HOFF, Bld. ozean. Salzablagerungen I, 1905.

der Zeichenebene wird in jedem Punkt eine Senkrechte errichtet und auf diese die Summe der durch die horizontalen Abmessungen gegebenen Einzelmengen aufgetragen. Wenn der Achsenschnittpunkt der Sättigung der reinen NaCl-Lösung entspricht, so wird im Endpunkt B rechts Sättigung an KCl und NaCl stattfinden, an dem oberen Endpunkt *A* Sättigung an NaCl und $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Es werden nun alle Punkte, bei denen Sättigung an Chlornatrium und gleichzeitig mit ein oder mit zwei oder drei der vorkommenden Verbindungen eintritt, an dem Modell bezeichnet und die Sättigungspunkte durch gerade Linien verbunden und durch diese Flächen gelegt. (Die Linien sind zwar in Wirklichkeit keine geraden, aber der Unterschied ist ein zu vernachlässigender.) (Fig. 64.)

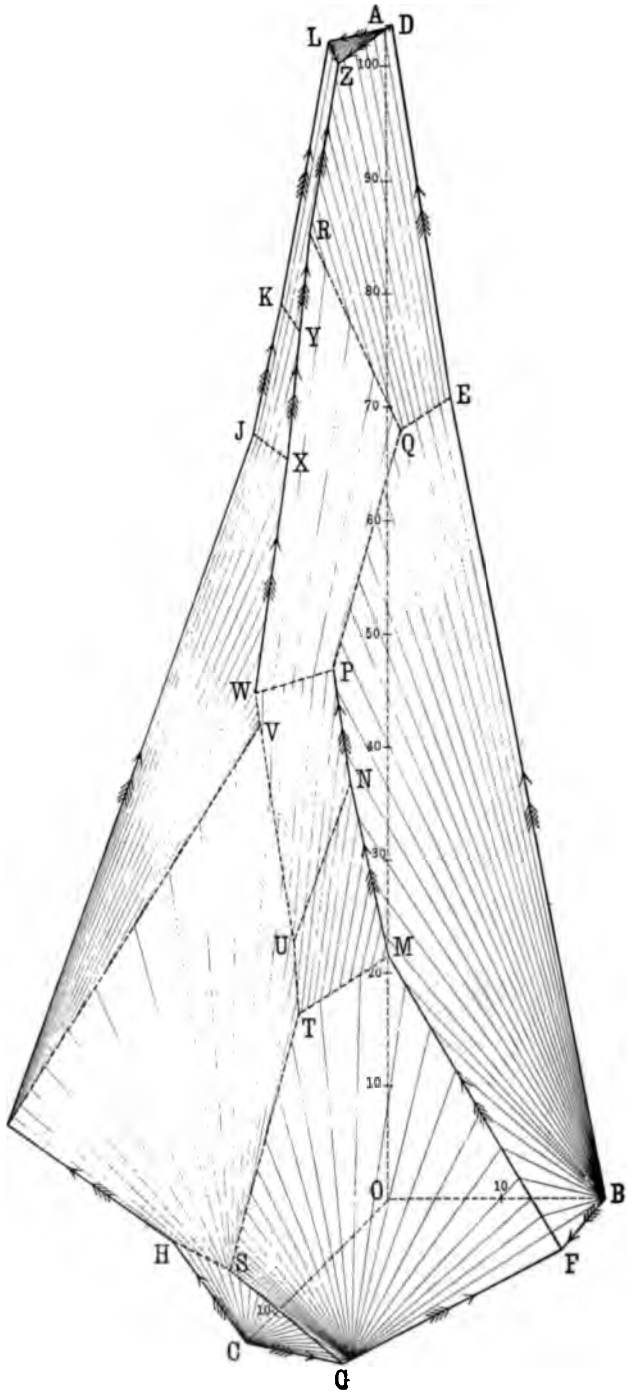


Fig. 64.

(Für den Gehalt an Na_2SO_4 wird nun eine Achse gewählt, die den Winkel *A O B* halbiert.)

Das Modell[1] und seine Projektion Fig. 64 resp. 65 ist auch für das Zusammenvorkommen der Mineralien wichtig, da es uns über dasselbe Aufschluß gibt, und es wäre gerade für einen wichtigen Zweig der Mineralogie, die Paragenese, sehr wichtig, wenn die Methode, die hier angewendet ist, allgemein zur Verwendung käme, denn bei den Kristallisationsversuchen können, wie wir bei Silikaten sahen, manche Mine-

[1] Die Modellprojektion (Fig. 65) enthält auch beispielsweise in einem Punkte *z* die Zusammensetzung des Meerwassers.

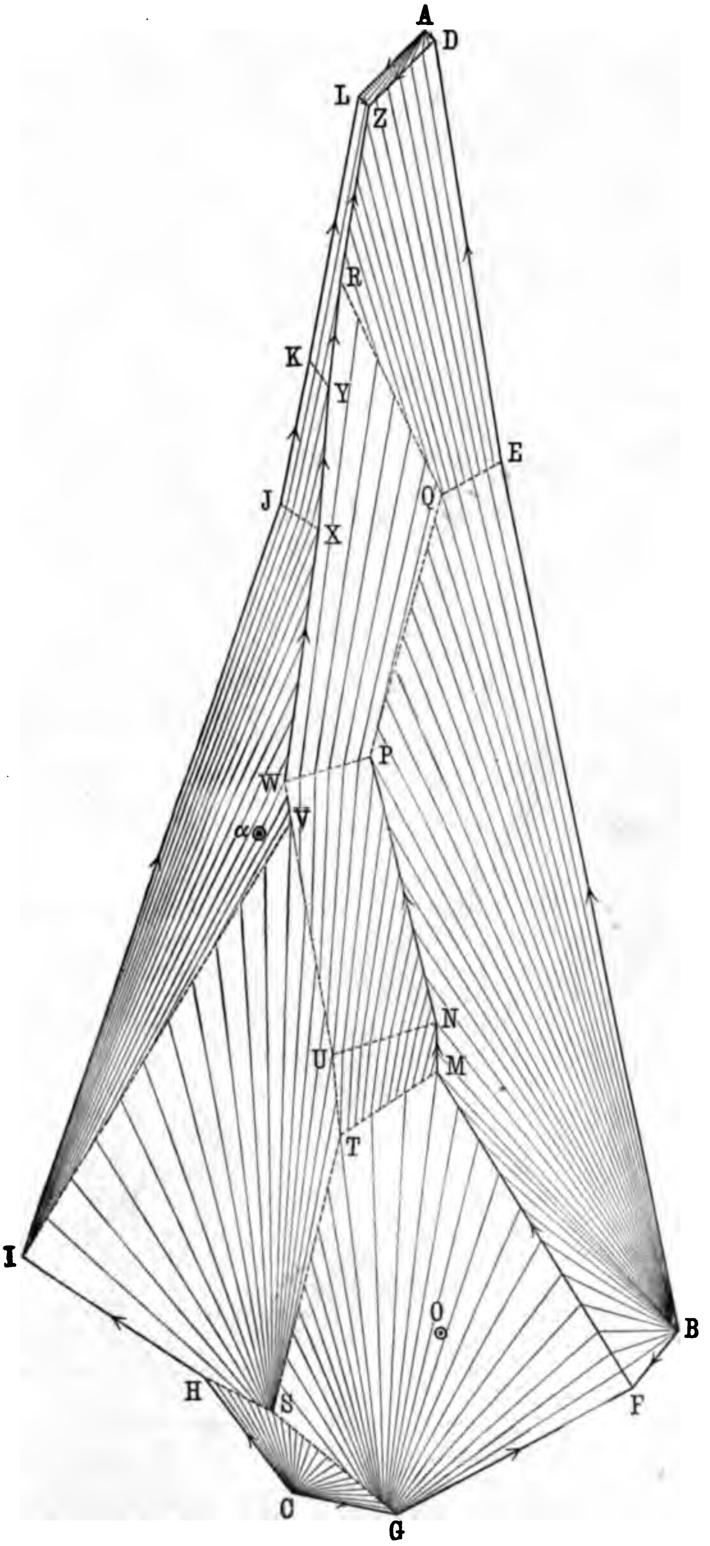


Fig. 65.

ralien ausbleiben oder aber, wie bei den Silikaten, neue, z. B. Spinell, die sich in den natürlichen Gesteinen nicht finden, entstehen.

Zum Gebrauch der Modellprojektion Fig. 64, 65 wird man auf dem Sättigungsfeld die Stelle α aufsuchen, welche dem Verhältnisse der Salze KCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$ im Meerwasser entspricht. Es ist das ein im Magnesiumsulfatfeld *IVWXJ* vorhandener Punkt α, welcher die Zusammensetzung

$$1000\,H_2O,\ 24\,NaCl,\ 11{,}5\,KCl,\ 40{,}7\,MgCl_2,\ 20\,MgSO_4$$

darstellt. Die durch Pfeile angedeuteten Kristallisationswege und -bahnen zeigen, daß sich bei 25° zuerst Magnesiumsulfat, dann letzteres und Kainit entlang *WX*, dann entlang *XY* Kainit und Hexahydrat, entlang *YR* Kieserit und Kainit, dann Kieserit und Carnallit (entlang *RZ*), schließlich Kieserit, Carnallit, Magnesiumchlorid in *Z*, aber immer in Begleitung von Steinsalz ausscheiden. Es besteht also bei 25° noch keine vollständige Analogie mit der natürlichen Reihenfolge, da Magnesiumsulfat bei 25° noch als Hexa- und Heptahydrat sich abscheidet, aber bei 35° fallen diese ganz fort. Aus den obigen Löslichkeitsdaten ergibt sich auch, welche Lösungen sich zur Darstellung von Carnallit, Schönit, Glaserit, Leonit, Astrachanit bei 25° eignen.

Mit den genannten Verbindungen ist aber die Reihe der vorkommenden Salze nicht erschöpft, da noch die Kalksalze neben Steinsalz vorkommen. Die Kalksalze sind aber wenig löslich und ändern die Zusammensetzung der Lösung nur spärlich; es ist, wie J. H. VAN'T HOFF sagt, nur festzustellen, aus welchen Lösungen das Calcium als Gips, als Anhydrit, als Syngenit ($CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$) oder in anderer Form sich ausscheidet. Hier spielt nun außer Temperatur und Druck noch die Zeit eine Rolle und zwar fällt ihr die Hauptrolle zu. Bei Versuchen B. USIGLIOS waren einzelne Verbindungen ganz ausgeblieben, da die Zeit zu kurz war und Übersättigung eintrat.

Einzelne Verbindungen, Leonit $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$, Kainit $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3\,H_2O$ und Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$, bleiben aber auch bei den J. VAN'T HOFFschen Versuchen aus, auch bei sehr langsamer Kristallisation; es ist dies eine Folge der Übersättigungen.

Einfluß der Temperatur, der Zeit und des Druckes.

Berücksichtigen wir jetzt den Einfluß der Temperatur. Er ist so groß, daß er schon längst durch einfache Beobachtung erkannt ist; so scheidet sich aus den Buchten des Kaspischen Meeres außer Gips im Sommer noch Kochsalz und Bittersalz aus, im Winter Glaubersalz und Thenardit (Na_2SO_4), während in den Übergangsjahrzeiten der Astrachanit neben NaCl entsteht.[1] Auch hierüber geben die Arbeiten J. H. VAN'T HOFFS Aufschluß. Wenn bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet wird, so muß sich bei einer anderen Temperatur als 25° das Diagramm ändern, da die Löslichkeitsverhältnisse andere werden. Bei Überschreitung bestimmter Temperaturen treten Umwandlungen zwischen den Bodenkörpern ein, durch welches sich ein neues Mineral bilden kann, z. B. ein solches, das erst von einer bestimmten Temperatur an entsteht oder aber es bildet sich eine neue Mineralkombination. Bei der isothermen Einengung bei 25° fehlten Langbeinit $K_2Mg_2(SO_4)_3$ und Loeweït $Mg_2Na_4(SO_4)_4 \cdot 5\,H_2O$.

In den Lösungen, in denen sich diese Mineralien bei 25° am ehesten bilden würden, zerfallen sie unter Wasseraufnahme, z. B. der Langbeinit in eine Mischung von Leonit und $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, wogegen der Loeweit zu Astrachanit $MgNa_2(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ wird.

Um nun die Bildungstemperatur für diese zwei Körper zu eruieren, hat man die Produkte der Hydratation in Berührung mit derjenigen Lösung zu er-

1 BRAUNS, chem. Min. 343. Über die geologischen Verhältnisse siehe die Arbeiten von C. OCHSENIUS.

rämen, welche daran gesättigt ist und am stärksten wasserentziehend wirkt, es ergeben sich die Temperaturen von 37° beziehungsweise 43°.

Der zweite Einfluß der Temperatur ist derjenige auf das Nebeneinander-vorkommen der Salzmineralien:

J. H. van't Hoff betrachtet nun drei Perioden; während der von 25—37° fallen Schönit, Reichardtit und Magnesiumsulfat-hexahydrat fort, während der von 37—55° ausgedehnten zweiten Periode treten neu auf Langbeinit bei 37°, Loeweït bei 43°, Vanthoffit bei 46°. Die dritte Periode von 55—83° ist durch Fortfallen von Astrachanit bei 60°, von Leonit bei 61,5°, Kainit bei 83° gekennzeichnet. Auch unter 25° hat J. H. van't Hoff das Verhalten verfolgt, bei 18° fallen Kieserit und Leonit fort, dagegen tritt neben NaCl das Glaubersalz unter 18° auf, unter 13,5° fällt Thenardit in Gegenwart von Astrachanit und Glaserit aus.

Den Geologen interessiert besonders, daß das Auftreten gewisser Mineralien auf diese Weise eine Art Minimum- und Maximumthermometer darstellt, vermittelst dessen die einstige Temperatur der Steinsalzlager zur Zeit ihrer Entstehung bestimmbar ist; so müssen dort, wo Langbeinit, Loeweït und Vanthoffit auftreten, die Temperaturen über 37°, resp. 43°, resp. 46° gewesen sein. Die große Seltenheit des letzteren Minerales zeigt, daß die Temperatur nur sehr selten jene Höhe erreicht hat. Auch die im Gleichgewicht auftretenden Mineralkombinationen, die J. H. van't Hoff in seinem soeben erschienenen Werke (l. c.) tabellarisch für Temperaturen von 25—83° zusammenstellt, geben Andeutungen für die Temperaturen der Paragenesis. So macht die Paragenese von Loeweït und Glaserit eine höhere Temperatur als 57° wahrscheinlich.

Sekundäre Mineralbildung. — Auch sekundäre Mineralbildung kommt vor, es kommt hier hauptsächlich die Wirkung des Wassers in Betracht und haben wir hier eine Resorptionsfolge entgegengesetzt der Ausscheidungsfolge; hier haben wir eine treffende Analogie mit den Schmelzvorgängen, denn dort war auch z. T. wenigstens die Resorptionsfolge entgegengesetzt der Auscheidungsfolge. Da aber in Silikatschmelzen speziell auch andere Ursachen wirken, wie Veränderung des Druckes und Einwirkung auf den Schmelzpunkt, während hier der Druck konstant ist, da außerdem die Existenztemperatur des Silikatmoleküles und das Kristallisationsvermögen eine bedeutende Rolle spielt, (welches mit der Geschwindigkeit, mit der sich das heterogene Gleichgewicht einstellt, zusammenhängt), so ist bei Silikatschmelzen die Resorptionsfolge, weil diese nicht der Löslichkeit allein folgt, nicht ganz der Ausscheidungsfolge entgegengesetzt, wie dies bei Salzmineralien bei der Resorption durch Wasserzusatz der Fall ist. Bezüglich dieser teilt J. H. van't Hoff die Resultate so ein, daß sich aus Kieserit bei 25° und aus Carnallit bei der Einwirkung von Wasser sekundäre Mineralien bilden, unter denen sich namentlich Sylvin, Astrachanit, Leonit, Thenardit, Glaserit, Schönit zeigen, während bis 83° Vanthoffit, Langbeinit, Loeweït hinzutreten, dort aber Reichardtit, Astrachanit, Kainit, Leonit, Schönit fehlen. Etwas anders liegen die Verhältnisse, wenn das Wasser bei anderen Temperaturen einwirkt, als bei jenen, bei welchen sich die Salzminerale bildeten.

---

1 Bereits A. Frank, (Berl. Ber. 1868, 24) zeigte die sekundäre Bildung von Kainit und Sylvin (vgl. auch C. Rammelsberg, Zt. d. d. geol. Gesell., VI, 650, 1865 und K. v. Hauer Jahrb. geol. R.-A. **20**, 144, 1870). — 2 Schon G. Tschermak zeigte, daß Kainit aus Carnallit und Kieserit bei Gegenwart von Wasser entsteht. Die Umwandlung des Carnallit in Kainit und Sylvin findet vorzugsweise dort statt, wo ein Salzlager einen Sattel bildet. C. Kloos glaubt, daß die höchsten Wölbungssättel aus dem Meere hervorragten (Z. f. prakt. Geol. 1895, 155). Über die Bildung des Carnallites aus seinen Komponenten sagt C. Przibylla, daß Carnallit unter Volumverminderung in Sylvin und Bischofit zerfällt. Die Bildungswärme des Carnallits ist nach ihm positiv. Er vermutet, daß Bischofit nur im höchsten Teile der Salzlager über dem Carnallit zu treffen ist; an anderen Stellen kommt er auf Spalten vor. (Centralblatt für Mineralogie 1904, 238.)

Temperatur natürlicher Salzlager. — Wie hoch war nun überhaupt die Temperatur der Salzlager? Nach A. v. KALECZINSKY[1] wäre 70^0 die wahrscheinlich höchste Temperatur in Salinen, und auch J. H. VAN'T HOFF macht es wahrscheinlich, daß keine Erscheinung in der natürlichen Salzbildung auf eine höhere Temperatur hinweist; trotzdem hat er bei 83^0 die Verhältnisse verfolgt, das Intervall von $25-83^0$ teilt sich, wie wir sahen, in drei Perioden durch Neubildung und Fortfallen von Mineralien. Anderseits zeigt sich, daß die Übereinstimmung der natürlichen Salzlager mit dem Modell Fig. 65 erst bei 32^0 hergestellt ist, wo Magnesiumsulfat, Hexahydrat und Heptahydrat entfallen. Die Bildung eines vollständigen ozeanischen Salzlagers würde also bei dieser Temperatur eintreten. Es ist daher nicht unrichtig, wenn J. WALTHER ein Wüstenklima für wahrscheinlich hält.

Zu erwähnen wäre noch bezüglich des Temperatureinflußes, daß im Frühjahr bei wachsender Temperatur sich Anhydrit bildet, im Herbste nicht mehr und so die Schichtung in den Salzlagern zustande kommen dürfte.[2]

Einfluß der Zeit. Übersättigungen werden sehr langsam aufgehoben und es treten oft Körper auf, deren Bildung man wegen ihres Ausbleibens in kürzeren Laboratoriumsversuchen höheren Temperaturen zuzuschreiben geneigt wäre, die aber wahrscheinlich auch bei niederen Temperaturen in nach Monaten bemessenen Laboratoriumsversuchen aufgetreten wären. Ihr Auftreten wurde von J. H. VAN'T HOFF durch Bremer-Froweins Differentialtensimeter durch Bestimmung der Maximaltensionen von Kristallwasser und von Lösungen erkannt, es sind Kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$), Leonit [$MgK_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$] Kainit ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$). Jene Verzögerung spielt bei der Untersuchung eine unangenehme Rolle und darum fehlten jene Körper bei direkten Einengungsversuchen, besonders bei Kainit ist die Verzögerung groß. Diese Körper lösen sich ebenso langsam, wie sie sich ausscheiden.

Einfluß des Druckes. Der (meist sehr geringe) Einfluß des Druckes äußert sich in der Änderung der Umwandlungstemperatur, welche z. B. durch Druck bei der Tachhydritbildung erhöht wird, weil es sich bei seiner Bildung oberhalb dieser Temperatur um eine Abspaltung von Kristallwasser aus seinen Komponenten, die mit Volumvermehrung verbunden ist, handelt. (Vergl. p. 29, 150 und 209; siehe auch Handbuch der angew. physikal. Chemie: A. FINDLAY, Phasenlehre u. ihre Anwendungen; ebenda: W. MEYERHOFFER, Die Staßfurter Salze.)

Durch den Druck wird bei Tachhydrit die Bildungstemperatur, wie von J. H. VAN'T HOFF und seinen Mitarbeitern experimentell nachgewiesen wurde, nur um 0,016 Grad per Atmosphäre erhöht.

Borate. Noch wären zu erwähnen die borsauren Salze, unter welchen der Boracit eine hervorragende Rolle spielt; wir wissen bisher nicht viel über deren Bildung.

Auch diese Salze hat J. H. VAN'T HOFF[3] allerdings bereits in den Bereich seiner Untersuchungen gezogen, doch bieten sich bei diesen große Schwierigkeiten, da die Verzögerung bei der Bildung der betreffenden Körper mit zunehmender Basizität der Säure wie bei der dreibasischen Borsäure und mit zunehmender Wertigkeit des Metalles steigt. Bei Zusammenbringen von 100 g Borax in 450 g Wasser und 53 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in 50 g Wasser und Entfernen von 60 g Wasser durch Einengen war beim Impfen mit Pinnoit nach fünftägigem Erwärmen im abgeschlossenem Gefässe die Umwandlung in Pinnoit durchgeführt. Kaliborit,[4] der in Staßfurt neben Pinnoit und Kainit auftritt, ist

---

1 Földtani Közlöny, 1901. Über die ungarischen warmen und heißen Kochsalzseen. Budapest 1901. — 2 J. H. VAN'T HOFF, Ozean. Salzablagerungen I, p. 75. Es entstehen die Jahresringe (siehe die Abbildung in E. WEINSCHENK, Grundz. der Gesteinskunde II, p. 242, 1905. — 3 Sitz.-Ber Berl. Akad., 1902, 805. — 4 L. MILCH, Z. f. Krist. 18, 408; O. LUEDECKE ebenda 18, 481, 1891.

aus ersterem unter Einfluß einer an Kainit gesättigten Lösung entstanden, was durch J. H. van't Hoff experimentell bestätigt wurde.[1]

Sehr erwünscht wäre eine analoge Behandlung der Natron- und Boraxseen resp. ihrer Mineralien.

Anwendung der J. H. van't Hoffschen Methode auf andere Probleme. — Bei Untersuchungen über sedimentäre Mineralablagerungen (z. B. Erzlagerstätten) wird man in ähnlicher Weise vorgehen können. Naheliegend ist die Frage, ob vielleicht auch diese Methode auf Silikatschmelzen anwendbar wäre. Es sind auch Versuche gemacht worden, die Sättigung eines Glases mit den Basen (Metalloxyden) der Silikate zu eruieren. Aber die Zusammensetzung des Glases ist eine willkürliche, A. Lagorio wählte als Lösungsmittel Natriumsilikat, M. Schweig ein künstliches Glas.[2]

Richtiger ist, die Löslichkeit der Silikate gegeneinander zu bestimmen. Versuche, die direkte Löslichkeit zu bestimmen, haben J. Lenarčič und ich unternommen, die indirekte Methode besteht in der Bestimmung der Löslichkeitskurve durch die Erstarrungspunkte, welche ich bei vielen Mineralien bereits paarweise durchgeführt habe. Bei der direkten Methode (siehe Lenarčič) ergeben sich aber nicht ganz dieselben Resultate wie bei der Bestimmung durch Schmelzpunkte und auch bei der Erstarrungskurve treten Unterschiede auf, welche teils in der Unvollkommenheit der Methode teils im Einfluß der Unterkaltung verschuldet sind.

Das Problem bei den Silikaten wäre insofern einfacher, als wir gewöhnlich nur drei bis vier Komponenten haben. Es fehlt aber das allgemeine Lösungsmittel, das Wasser, und dann ist, wie erwähnt, die Bestimmung der Schmelzlöslichkeit mit großen Schwierigkeiten verknüpft, indem die Versuchstechnik noch zu wenig entwickelt ist. Wir haben dann noch früher gesehen, daß bei den Silikatgemengen zumeist gar keine Schmelzpunktserniedrigung eintritt, sie sich also wie isomorphe Gemische verhalten, oder in einzelnen Fällen der Schmelzpunkt der niedrigst schmelzenden Komponente als eutektischer Punkt anzusehen wäre. Die Gläser der festen Lösungen dagegen zeigen Schmelzpunktserniedrigung, während sonst feste kristallisierte Lösungen[3] anomale Schmelzpunktserniedrigung zeigen. Möglicherweise liegt aber das abnorme Verhalten bei Zusammenschmelzen von Silikaten gerade in der Bildung der festen Lösung?) Wir haben auch gesehen, daß die Silikate eine Ausnahmestellung einnehmen bezüglich der Schmelzpunkterniedrigung.

Man ist also vorläufig bei Silikaten auf die Kristallisationsversuche angewiesen, hierbei fallen aber analog den Versuchen J. H. van't Hoffs gewisse Verbindungen aus (Albit, Quarz, Orthoklas), was wir mit dem geringen Kristallisationsvermögen erklärten. Allerdings sind hier die Kristallisationsversuche dem Naturprozesse analog, falls sehr langsam abgekühlt wird, und sie sind daher von größerer Wichtigkeit als bei den Salzmineralien, aber die Temperatur spielt eine größere Rolle, da gewisse Mineralien bei hoher Temperatur nicht mehr existenzfähig sind und außerdem ist hier die Kristallisationsgeschwindigkeit von großer Bedeutung. Der Einfluß der Zeit wäre demnach hierin bei Silikaten größer. Den großen Einfluß der Temperatur haben wir früher gesehen. Hier möchte ich auch eine Bemerkung über Sättigung machen. In den Arbeiten von A. Lagorio und J. Morozewicz (p. 142) spielt diese noch eine große Rolle z. B. die Sättigung an Tonerde der Alumosilikate. Wie wir aber aus den neueren Arbeiten sehen, kann nur von Sättigung bei einer bestimmten Temperatur gesprochen werden, es muß daher bei derartigen Versuchen bei konstanten Temperaturen gearbeitet werden, wie es z. B. M. Schweig[4] ausgeführt hat, doch hat auch er

[1] Sitz.-Ber. Berlin. Akad. 1902, 1008. — [2] Auch G. Linck hat einen ähnlichen Versuch für einen bestimmten Fall angwendet, Centralblatt f. Min., p. 605, 1903. — [3] G. Bruni sieht gerade solche Gemenge für kristallisierte feste Lösungen an, die keine normale Gefrierpunktserniedrigung zeigen. Gazz. chim. ital. 1903, **33**, I. — [4] N. Jahrb. f. Mineral Beil., Bd. **17**, 1903, 542.

eine willkürlich zusammengesetzte Glasmasse als Lösungsmittel genommen, während man die gegenseitige Sättigung der Silikatmineralien suchen müßte. Dies gelingt aber am besten durch die Lösungskurven, wie sie die Schmelzkurven darstellen, (vgl. Kapitel XII). Das »Gesetz« von J. MOROZEWICZ, daß Alumosilikate an Tonerde übersättigt sind, wenn das Verhältnis von Tonerde zu R_2O größer ist als 1:1, bedeutet im Grund gar nichts anders, als daß wenn ein Silikat von der Formel $\overset{I}{R}_2 Al_2 Si_2 O_8$, z. B. Nephelin, Anorthit mit Al_2O_3 zusammengeschmolzen wird, beide Verbindungen sich gesondert abscheiden; ist jedoch eine MgO-Verbindung im Silikat, so tritt doppelte Umsetzung ein und es bildet sich Spinell. Die Gesetzmäßigkeit liegt also nur in der Individualisation der beiden Verbindungen z. B. Anorthit und Korund; natürlich besteht diese nicht mehr, sobald Augit hinzutritt oder Olivin, wenn diese Al_2O_3 als isomorphen Bestandteil aufnehmen können, ein Gesetz liegt daher überhaupt nicht vor, sondern es ergibt sich das ganze aus der Stabilität der Verbindungen Nephelin, Anorthit welche nicht fähig sind, mehr Tonerde aufzunehmen als ihrer Formel entspricht. Jedes Silikat kann bei genügend hoher Temperatur Tonerde lösen.

Versöhnung des Plutonismus mit dem Neptunismus. — Da nach den Grundsätzen der modernen chemischen Gleichgewichtslehre Lösung und Schmelzung keinen prinzipiellen Unterschied mehr zeigen, weil ein kontinuierlicher Übergang zwischen ihnen existiert, so ist eigentlich der Gegensatz zwischen plutonischer und neptunischer Bildung geschwunden, dies um so mehr, als ja die meisten Mineralien auf beiden Wegen entstehen können und wir überdies in den granitischen Gesteinen die Produkte wasserhaltiger Schmelzflüsse haben; wenn also zwischen schmelzflüssigen und wässerigen Lösungen nur mehr Unterschiede in der Temperatur und dem Lösungsmittel existieren, so zeigt uns dies wieder die Einheitlichkeit des Entstehungsvorganges. Es wird also vorwiegend von der Temperatur abhängen, ob ein Mineral sich auf dem einen oder dem anderen Wege bildet. Ein Teil der Mineralien kann sich auf beiden Wegen bilden, das Stabilitätsgebiet eines solchen ist dann ein sehr großes, andere sind mehr bei hohen Temperaturen stabil, wie z. B. Leucit, Olivin, Tridymit, andere bei niedrigen, wie Hornblende, Orthoklas. Demnach wird bei Temperaturherabsetzung Olivin die Tendenz haben, sich in Hornblende umzuwandeln, bei hoher tritt die umgekehrte Tendenz ein; aus Kalium-aluminiumsilikat bildet sich bei hoher Temperatur Leucit, bei niedrigerer Orthoklas. Der Druck beeinflußt die Stabilitätsgrenze, so daß zumeist Druckerniedrigung im Sinne einer Temperaturerhöhung wirkt.

Allerdings werden wir trotz dieser Übereinstimmung die in ihrem geologischen Erscheinen verschiedenen Typen Sedimente, Massengesteine und Schiefergesteine immer noch auseinanderzuhalten haben, wenn wir auch theoretisch eine gemeinsame Genesis anzunehmen haben, denn gewisse Unterschiede sind ja (vergl. p. 222) vorhanden.

Die Unterschiede sind aber, obgleich sie von großer Wichtigkeit sind, nicht prinzipieller Natur, sondern liegen in der Natur des Lösungsmittels, der Temperatur und der Konzentration, der Reaktions- und Kristallisationsgeschwindigkeit; immerhin schwindet der erwähnte Gegensatz beider Anschauungen immer mehr, da die großen allgemeinen Gesichtspunkte und Gesetzmäßigkeiten besonders in physikalisch-chemischer Hinsicht dieselben sind.

Nachträge.[1]

Zu Kapitel I. O. LEHMANN, welcher sich nicht der Einteilung der Zuände nach G. TAMMANN anschließt, ist der Ansicht, daß auch in flüssigem ustande Anisotropie möglich ist.

Dem widerspricht G. TAMMANN, während J. BECKENKAMP meint, daß die rientierende Wirkung der Kristallmoleküle hauptsächlich auf elektrostatische räfte, neben elektrodynamischen Wirkungen zurückzuführen sei. O. LEHMANN[2] chreibt der Kristallisationskraft die Eigenschaft zu, mechanische Arbeit u leisten.

C. VIOLA[3] führt dagegen eine »Erzeugungskraft« ein, welche »die Reultierende der Kapillarität und der Kohäsion ist«; es kann sich also nicht um ine Kraft handeln, sondern eher um das Kristallisationsvermögen. Nach O. LEHIANN[4] ist die Kraft, welche die Moleküle zwingt, sich zu einem Kristall anzuetzen, identisch mit der Kraft der Adhäsion und Kohäsion.

(Zu p. 7.) Kristalldefinition. P. GROTH definierte den Kristall als omogenen festen anisotropen Körper. Dieser Definition entsprechen nach O. LEHIANN die Sphärokristalle, die trichitischen Bildungen und die deformierten Kristalle icht, auch entspricht das Holz jener Definition.[5]

Bezüglich der Frage, ob ein Kristall ein Individuum ist, wird diese von). LEHMANN[6] verneint, von C. VIOLA bejaht. Ich möchte mit J. W. RETGERS und). BÜTSCHLI[7] den Kristall ebenfalls als Individuum betrachten.

In einem soeben erschienenen Werke definiert C. VIOLA[8] in ähnlicher Veise wie P. GROTH den Kristall »als homogenen Zustand, der für die Kohäsion anisotrop ist« mit dem Zusatze: »Zu der Definition des Kristalls muß lso noch das Merkmal treten, daß die Kohäsion verschiedene (nicht weniger ls drei) nicht in einer Ebene liegende Minima besitzen muß.« Die früher (p. 8) egebene Definition O. LEHMANNS: »Kristall ist ein anisotroper Körper, elcher beim Übergang in eine andere Phase eine diskontinuierliche nderung seiner Eigenschaften erfährt,« befriedigt am meisten.

(Zu p. 9.) M. BERTHELOT[9] bestimmte die Umwandlungswärme des ristallisierten Antimonsulfür (Antimonit) in amorphes orangerotes Sulfid.

Zu Kapitel II. O. LEHMANN[10] unterscheidet in seinem neuen Werke ießende Kristalle von flüssigen; die ersteren gehören zu den festen Körpern. Virklich flüssige Kristalle sind nur z. B. die von L. GATTERMANN entdeckten Subanzen wie p-Azoxyanisol, p-Azoxyphenetol, welche freischwebend vollkommene Kugelgestalt annehmen und keine Spur von Verschiebungselastizität zeigen.

---

[1] Da der größte Teil des Manuskripts schon Anfang Juli 1904 abgeschlossen war, so konnten inige wichtige Werke darin nicht mehr berücksichtigt werden, insbesondere das inhaltsreiche uch H. W. ROOZEBOOMS über Heterogene Gleichgewichte, II. Teil, dann die seither erschienenen Verke von P. GROTH, C. VIOLA und J. H. L. VOGT, Silikatschmelzlösungen II. Einige der richtigsten Tatsachen sollen daher in diesen Nachträgen Platz finden. — [2] O. LEHMANN, lüssige Kristalle, p. 137. — [3] l. c., p. 142. — [4] l. c., p. 137. — [5] Flüssige Kristalle, p. 135. — Flüssige Kristalle, p. 7. — [7] Mechanismus und Vitalismus 1901, p. 79. — [8] Grundzüge der Kristallographie 1904, p. 4, 19. — [9] C. R. 1904, **139**, No. 2. — [10] l. c., p. 52. Vergl. auch as soeben erschienene Buch: R. SCHENK, Flüssige Kristalle, dessen Inhalt hier nicht mehr becksichtigt werden konnte.

Polymorphie.

Zu Kapitel IV. Die Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen im Falle der Enantiotropie und Monotropie behandelt H. W. ROOZEBOOM,[1] wobei er zwei Fälle unterscheidet, je nachdem die Umwandlungen nur in den festen Komponenten oder neben der Lösung stattfinden. Bei ersteren beschäftigt er sich mit den Mischungen von $TlNO_3$ und $NaNO_3$ nach Untersuchungen von C. VAN EYK. Für den zweiten Fall ist das System $NH_4NO_3 + H_2O$ als Beispiel angenommen.

E. H. BECKMANN hat die Versuche W. VERNADSKYS (p. 36) bezüglich Umwandlung von Andalusit und Disthen in Sillimanit wiederholt. Die spezifischen Gewichte der drei Kristallarten von Al_2SiO_5 nach Erhitzung auf ca. 1350° waren für Andalusit und Disthen ziemlich verändert in Übereinstimmung mit W. VERNADSKY, aber der Brechungsquotient war nur bei Disthen von 1,73 auf 1,62 herabgesunken; er schließt daraus, daß man es bei Erhitzen mit einer Mischung von mehreren Stoffen zu tun hat und daß Disthen nicht in Sillimanit übergeht.[2]

Polymorphie und Polysymmetrie. Die von mir p. 30 als pseudosymmetrische oder geometrisch isomere, von den polymorphen abgetrennten Körper, nennt P. GROTH[3] in Abänderung eines alten Begriffes E. SCACCHIS polysymmetrische. Zu diesen rechnet er Kalifeldspat als Orthoklas und Mikroklin, diese zeigen aber nach meinen Versuchen Unterschiede in der Löslichkeit, vgl. p. 36; ferner rechnet er dazu monokline und rhombische Pyroxene $RSiO_3$. Polysymmetrische Silikate haben keinen bestimmten Umwandlungspunkt. Bei den erwähnten Mineralien liegt die Möglichkeit der Polysymmetrie vor, jedoch halte ich den Beweis noch nicht für völlig erbracht, es muß nachgewiesen werden, daß keine physikalischen skalaren Unterschiede vorliegen.

Über den Zusammenhang zwischen sekundärer Zwillingsbildung und der Polymorphie siehe F. WALLÉRANT. (Bull. soc. min **27**, 1904, 154.)

(Zu p. 40.) Polymorphie findet nach P. GROTH ihre Erklärung in dem Aufbaue der sogenannten Kristallmoleküle in der erweiterten Theorie der Kristallstruktur von L. SOHNCKE. Er denkt sich in den pag. 6 erwähnten Punktsystemen die Punkte besetzt mit gleichartigen Atomen, statt mit Massenteilchen, und schreibt den Atomen ebenso wie den Molekülen ausgezeichnete Richtungen zu. Alsdann würden in einem solchen Teilsystem, nur wenn es ein einfaches Raumgitter bildet, die Atome parallel orientiert sein, im allgemeinen wird das Teilsystem aus einer Ineinanderstellung mehrerer Raumgitter bestehen, »welche sich durch die Orientierung der sie bildenden Atome unterscheiden«.[4] In einem solchen Gebilde sind nach P. GROTH Moleküle in dem Sinne von Gasmolekülen nicht vorhanden und es ist ganz beliebig, was man in denselben als Kristallmolekül bezeichnet. Polymorphe Arten müssen dann identische Schmelzen, Dämpfe oder Lösungen geben, wenn in ihrer Struktur die gegenseitige Stellung der darin enthaltenen Atome gleichartig ist und nur die Raumgitter, welche die Kristallstruktur bedingen, verschieden sind; diese werden beim Übergang in den isotropen Zustand zerstört. Bei einem Element ist ein einziges regelmäßiges Punktsystem aus ineinandergestellten gleichartigen Raumgittern derart zusammengesetzt, daß die Atome nähere Gruppen bilden. Da dies in mannigfacher Weise möglich und die Raumgitter verschieden sein können, so können Elemente grosse Mannigfaltigkeit von Arten bilden.

---

1 Heterogene Gleichgewichte II, 1904, p. 432; Zeitschr. f. physik. Chem. LI, 721 (1905). — 2 Abh. d. Amsterdamer Akad. 1902, **11**, 295; Z. f. Krist. **39**, 1904. — 3 Einleitung in die chemische Kristallographie, 1904, 4. — 4 Man hätte sich z. B. bei Kaliumsulfat drei solche Punktsysteme, eines aus S-Atomen, ein zweites aus der vierfachen Zahl der O-Atome, das dritte aus der doppelten Zahl von K-Atom ineinandergestellt zu denken.

Isomorphie (Kap. V).

Isomorphie ist nach P. Groth[1] ein Spezialfall der Morphotropie. In
ı Kristallen muß auf eine bestimmte gegenseitige Stellung der Atome in der
ristallstruktur« geschlossen werden; als isomorphe Körper werden Verbindungen
zeichnet, welche infolge der Ähnlichkeit der morphotropischen Wirkung ver-
ndter Elemente eine nahe Übereinstimmung der Kristallstruktur zeigen. Die
treffenden Elemente sind »einander isomorph vertretende«. Die Isomorphie
eier Körper beruht auf dem Austausch der in ihnen einander vertretenden
ome oder Atomgruppen, in denen die Kristallstruktur der Verbindungen eine
nliche Änderung hervorruft. Je höher der Grad der Übereinstimmung der
istallstruktur zweier isomorpher Körper, um so mehr stimmen sie in bezug auf
lymorphie überein.

Isomorphe Mischungen. G. Viola[2] will die Formeln für die Volumina
ergl. p. 58) auf alle skalare Eigenschaften der isomorphen Mischkristalle anwenden,
ibesondere auch auf die spezifischen Wärmen.

Kristallformen isomorpher Mischungen. P. Groth ist der Ansicht,
ß die Formeln I—II p. 58 auch für die topischen Parameter anwendbar sind.

P. Groth,[3] wie auch G. Fels und früher G. Bruni[4] vergleichen isomorphe
örper bezüglich der sich vertretenden Elemente (vgl. darüber auch die ausführ-
hen Tabellen bei A. Arzruni, l. c.). G. Bruni nannte solche gegenseitig er-
tzbare Atome oder Gruppen, die eine gleiche Form verursachen, isomor-
iogene, und meint, daß die Ähnlichkeit der Kristallform zweier Körper und
e Neigung, Mischkristalle zu bilden, um so größer ist, je kleiner die isomor-
ogene Gruppe im Verhältniß zur Gesamtmasse des Moleküls, also je größer
r Teil ist, der allen Stoffen gemeinsam bleibt. Bei der gewiß lückenlosen
morphen Feldspatreihe trifft dies aber nicht ganz zu.

Schon früher hatte P. Groth (vergl. auch wieder l. c. 36) gezeigt, daß die
orphotropische Änderung der Kristallstruktur im allgemeinen um so geringer ist,
komplizierter die Verbindung zusammengesetzt ist, in welcher die betreffende
emische Änderung stattfindet.

Über Kristallisationsgeschwindigkeit isomorpher Mischkristalle
t M. Padoa[5] berichtet. Nach ihm hat Zusatz eines Stoffes zu einem mit ihm
morphen keinen großen Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit des
zteren, auch auf das Kristallisationsvermögen findet kein charakteristischer
nfluß statt. Dagegen ist zu bemerken, daß Zusatz von Anorthit zu Albit die
-G. u. das K.-V. bedeutend erhöht.

(Zu p. 78.) Nach O. Lehmann[6] sind isomorphe Mischungen nicht feste
isungen, sondern Gemenge zwischen Schichtkristallen und Mischkristallen. Er
lt seine Ansicht, daß bei Mischkristallen die fremde Substanz in feinster Ver-
lung, d. h. in physikalische Moleküle zerteilt zwischen die Moleküle des
chsenden Kristalles eingelagert sei, aufrecht.

Bei Mischkristallen von isomorphen Salzhydraten, welche zwei verschiedene
ydrate bilden, gilt nach G. Bruni und W. Meyerhoffer[7] die Regel: die
sserreicheren Kristalle enthalten in größerer Menge als die wasserärmeren den
standteil, welcher eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur bedingt, wenn
zum System hinzugefügt wird.

(Zu p. 49.) Isomorphie und Doppelsalzbildung. Zur Frage, ob iso-
orphe Salze Doppelsalze bilden können, bringt R. Hollmann[8] gegenüber
Barchet, welcher behauptet, daß, wie J. W. Retgers meinte, Bindung und

---

[1] l. c., p. 46. — [2] Grundzüge der Kristallographie, Leipzig, p. 46. — [3] l. c., p. 48, vgl.
h G. Fels, Z. f. Kristallographie **32**, 360, 1900. — [4] Über feste Lösungen, F. Ahrens, Samm-
g chem.-techn. Vorträge. VI, 418, 1901. — [5] Atti R. Accad. d. Lincei XIII, **7**, 329, 1904. —
lüssige Kristalle, p. 154. — [7] Accad. Lincei. Rom 1902, **11**, 185. — [8] Mineral. Centralblatt
)4, 513.

Mischung sich ausschließen, neue Argumente, er zeigt, daß auch die experimentellen Daten von E. BARCHET an der Sulfatreihe von Mg, Zn die Existenz zweier Doppelsalze beim Salzpaar (Mg, Zn) $SO_4 \cdot 7\,H_2O$ beweisen, demnach hält R. HOLLMANN seine frühere Ansicht, daß bei isomorphen Verbindungen z. B. in der Alaunreihe (vergl. p. 73) Doppelsalze möglich sind, aufrecht.

Es wendet R. HOLLMANN gegen die p. 49 erwähnte Ansicht E. BARCHETS ein, daß die aus seinen Versuchen gezogenen Schlüsse nicht bindend sind und daß sowohl die Versuchszahlen HOLLMANNS,[5] als auch die E. BARCHETS mit den theoretischen Betrachtungen übereinstimmen. Dagegen wendet sich E. SOMMERFELDT[6] neuerdings gegen R. HOLLMANN.

Die Frage, ob Isomorphie Doppelsalzbildung ausschließt, halte ich nicht für entschieden. A priori ist diese RETGERSsche Ansicht (vgl. p. 49) nicht überzeugend und dürfte eher zwischen Doppelsalzen und Mischkristallen kein so fundamentaler Unterschied herrschen, als bisher angenommen wird. Es ist allerdings nicht entschieden, ob die HOLLMANNschen Doppelsalze allen Bedingungen, die an solche gestellt werden, namentlich betreffs der einheitlichen Natur in bezug auf Lösung und Kristallisation entsprechen; es handelt sich aber bei dieser Streitfrage doch mehr um eine mehr oder weniger präzise Definition der Doppelsalze.

R. HOLLMANN beschäftigt sich mit Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle im Anschluß an früher (p. 68, 72, 73) erwähnte Arbeiten von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM und W. STORTENBECKER[1] und von ihm selbst. Er kommt zur Aufstellung von 4 Gruppen und 15 Typen, welche namentlich für die Vitriolgruppe von Interesse sind.

(Zu p. 49.) G. T. PRIOR (Mineralog. Magazine 1903, 218) macht auf merkwürdige Beziehungen nicht isomorpher Mineralien in bezug auf das Molekularvolumen aufmerksam. So zeigen Mineralien von ganz abweichender Zusammensetzung, die oft nicht ein Element gemeinsam haben, fast dieselben Werte für das Molekularvolumen, dabei aber doch in ihren Achsenverhältnissen gewisse oft recht bedeutende Annäherung, falls sie in demselben Kristallsystem kristallisieren. Z. B.:

$ZrSiO_4$ Zirkon	$a:c$ = 1,06409	M.-V. = 37
YPO_4 Xenotim	$a:c$ = 1,06187	M.-V. = 41
FeS_2 Markasit	$a:b:c$ = 0,7662 : 1 : 1,2342	M.-V. = 50
$SrSO_4$ Coelestin	$a:b:c$ = 0,7789 : 1 : 1,28	M.-V. = 47

Zu p. 87.) Über das neue Mineral E. HUSSAKS Chalmersit als Beispiel der Isotypie vgl. F. RINNE, Centralblatt 1902, 207.

Zu Kapitel VII. Anknüpfend an die p. 95 erwähnte G. TSCHERMAKsche Regel bemerkt P. GROTH (l. c. p. 10):

»Nach der hier adoptierten Theorie muß die Kristallstruktur solcher Substanzen, welche aus drei oder sechs gleichartigen Atomen bestehen, Al_2O_3, $CaCO_3$ etc. ein aus Drei- bezw. Sechspunktern aufgebautes Punktsystem enthalten, dadurch wird das häufige Vorkommen trigonaler bezw. hexagonaler Formen erklärlich.«

Topische Achsenverhältnisse. Um von den üblichen kristallographischen Achsenverhältnissen $a:b:c$ zu den topischen ψ, χ, ω überzugehen, das heißt, um letztere aus ersteren zu berechnen, hat man

$$\chi = a\,\psi$$
$$\omega = c\,\psi$$

Im monoklinen System wird

$$\psi = \sqrt[3]{\frac{V}{ac \sin \beta}}$$

---

1 Centralblatt f. Mineralogie, Stuttgart 1904, 513, vgl. Z. f. phys. Chem., L, 1904. — 2 Centralblatt f. Mineralogie 1904, 641. — 3 Zeitschr. f. phys. Chem., L, 1904, 567.

wobei V das Molekularvolum, β der schiefe Achsenwinkel ist. Bei rhombischen Kristallen ist

$$\psi = \sqrt[3]{\frac{V}{ac}}$$

Bei regulären wird

$$\chi = \psi = \omega = \sqrt[3]{V}$$

Die Literatur siehe bei: G. KRAUS und MEZ, Zeit. f. Krist. **34**, 1991, 391. P. GROTH, Einl. in d. Chem. Krist. p. 26, 1904. C. VIOLA, Grundriß d. Kristallographie p. 336, 1904.

Zu Kap. IX. Schmelzpunkte, Schmelzwärmen der Mineralien. (p. 99.)

Schmelzpunkte der Mineralien. A. BRUN[1] hat neuerdings vermittelst kalorimetrischer Methode und Berechnung den Schmelzpunkt von Wollastonit mit 1366°, eines Olivines vom Dreiser Weiher mit 1730°, des Leucits mit 1500°, des Albits mit 1177°, des Anorthits von Japan mit 1490° bestimmt.

Er operiert mit Kristallen und nimmt als Schmelzpunkt den Punkt an, bei welchem ein vertikaler Platinstift in die geschmolzene Masse eindringt. Früher schon machte ich[2] darauf aufmerksam, daß große Kristalle wegen der hohen Schmelzwärme (J. L. VOGT, l. c. II) und geringen Wärmeleitfähigkeit nicht zur Bestimmung des Schmelzpunktes geeignet sind und daß man unbedingt Pulver nehmen müsse, was durch A. BRUNS Versuche bestätigt wird, da er selbst nun findet, daß zwischen beiden Bestimmungen große Unterschiede sind.

Es wird von ihm und andern Autoren (neuerdings auch von ARTH. DAY und E. T. ALLAN,[3] welche für künstlichen Anorthit 1550° als Schmelzpunkt erhielten) der Punkt als Schmelzpunkt angesehen, bei welchem volle Flüssigkeit beobachtet wird und den man als technischen Schmelzpunkt (p. 99) bezeichnen kann. Der wirkliche Schmelzpunkt ist aber der Übergangspunkt der Kristallphase in die amorphe isotrope und bei diesem Übergangspunkte ist in vielen Fällen (z. B. Anorthit, Leucit) der Schmelzpunkt um 100° bis 150° höher.[4] Nach Angabe A. BRUNS findet bei den früher erwähnten Mineralien Abschmelzen der Kanten bei jenen niederen Temperaturen statt, die ungefähr J. L. VOGTS und meinen Schmelzpunkten entsprechen.

Seinen Olivin-Schmelzpunkt und den des Anorthits und Leucits betrachte ich als viel zu hoch, denn diese waren im Fourquignon-Ofen flüssig zu erhalten, bei Temperaturen, bei welchen Nickel noch nicht schmolz. Ich glaube daher, daß der Olivinschmelzpunkt 1400° und der Anorthitschmelzpunkt 1300° nicht überschreiten kann, falls etwa meine bisherigen Punkte etwas zu niedrig sein sollten.

Interessant ist die Bestätigung unserer Angaben p. 9,[5] daß der Schmelzpunkt der Gläser weit niedriger ist als der der Kristalle, ebenso fand A. BRUN wegen der Unterkühlung die Erstarrungspunkte weit niedriger als die Schmelzpunkte, wie dies p. 130 mitgeteilt ist.

Spezifische Wärme der Silikate. In Ergänzung der p. 100 gegebenen Daten verweise ich auf J. L. VOGT, Silikatschmelzlösungen II, p. 37 und auf die dort angegebene Literatur. Nach diesem Autor läßt sich für die meisten festen

[1] Archiv des sciences phys. et natur. de Genève, Dez. 1904. — [2] TSCHERMAK, min.-petr. Mitt. 1903, Bd. **22**. — [3] Amer. Journal of sc. Februar 1905. [4] Bei Orthoklas, Leucit, vollzieht sich z. B. dieser Übergang, ohne daß das Mineral merklich weich wird. — [5] Silikatschmelzen I, Sitz-Ber. W. Akad. 1904, Februarheft, Bd. **113**.

Körper die wahre spezifische Wärme bei einer bestimmten Temperatur t (t von 0^0 gerechnet) durch die Formel

$$c = \alpha + \beta t + \gamma t^2$$

ausdrücken, worin α die spezifische Wärme bei 0^0 und β und γ positiv sind; γt^2 ist gegenüber βt klein. Ich verweise auch nach J. L. Vogt auf ältere Angaben von P. Öberg (aus den Abhandl. der Stockholmer Akadem. 1885) bezüglich Malakolith und Anorthit, für welche sich die Werte 0·192 resp. 0·197 ergaben. J. L. Vogt schließt aus dem vorhandenen Material, daß die mittlere spezifische Wärme der Ca-, Mg-, Fe-, Al_2-Silikate im festen Zustande annähernd 45 % höher für $1200—0^0$ als für $100^0—0^0$ ist. Aus Roberts-Austen[1] und den p. 156 erwähnten Untersuchungen von C. Barus schließt Vogt, daß die spezifische Wärme annähernd nach einer geraden Linie steigt, also nach der Formel $C = \alpha + \beta t$. Was die spezifische Wärme oberhalb des Schmelzpunktes anbelangt, so ist sie etwas größer als unterhalb desselben, was durch die p. 100 erwähnten Versuche bestätigt wird.

Die spezifischen Wärmen einer Anzahl von Mineralien in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur hat G. Lindner gemessen.[2] Die spezifischen Wärmen nehmen bei den meisten Mineralien mit der Temperatur zu, eine Ausnahme bilden Cerussit und Baryt. Wichtig sind namentlich folgende Zahlen:

	50°	250°
Adular	0,1835	0,2140
Topas	0,2097	0,2509
Andalusit	0,1684	0,1861.

Über den Ausstrahlungs-Exponenten der Silikate siehe J. L. Vogt, l. c., p. 50.

Schmelzwärmen der Silikate (p. 100). J. L. Vogt (l. c. II, p. 32) berechnet die latente Schmelzwärme q aus der totalen Schmelzwärme W, der mittleren spezifischen Wärme c_{t-0} zwischen der Schmelztemperatur t und 0^0, und aus der mittleren spezifischen Wärme $c_{t'-t}$ zwischen t' und t

$$W = t \cdot c_{t-0} + q + (t' - t)\, c_{t'-t}.$$

Dabei nimmt er für W die Angaben R. Akermanns, vergl. p. 100, doch sind diese den Ausführungen J. L. Vogts[3] zufolge (l. c., p. 33) keineswegs als einwandfrei zu betrachten, so daß J. L. Vogt selbst kein Gewicht auf Unterschiede bis zu 15 cal. legt; die gröberen Unterschiede der Schmelzwärmen sind allerdings nicht durch Beobachtungsfehler hervorgerufen, aber sie sind doch recht unsicher, obgleich die von R. Akerman untersuchten Silikate wenigstens zum großen Teile kristallin erstarrten. Noch unsicherer aber ist die Berechnung der latenten Schmelzwärme wegen der unsicheren Bestimmung des Schmelzpunktes (der bei verschiedenen Beobachtungen um mehr als 100^0 schwankt) und der Erstarrungspunkte in J. L. Vogts eigenen Versuchen. Ich kann daher die erhaltenen Zahlen nur als ganz approximative gelten lassen und glaube, daß die Fehler, die J. L. Vogt selbst zugibt, noch mehr als $\pm$ 15 bis 20 % betragen können.

Bezüglich der Schmelzwärme des Diabases, die C. Barus bestimmte, kam ich p. 156 in Übereinstimmung mit G. Tammann zu dem Resultate, daß sie zu niedrig bestimmt wurde, sie ist vielleicht 2—3 mal so hoch, J. L. Vogt[4] gelangt zu dem Resultat, daß sie fünfmal so hoch sein müsse, was aber ganz willkürlich ist und noch willkürlicher ist es, auf Grund solcher beliebig angenommenen Zahlen für Diabas, theoretische Spekulationen aufzustellen.

---

[1] Aus den Ausführungen p. 156 geht aber die geringe Genauigkeit dieser Angaben hervor. — [2] Sitz.-Ber. d. phys.-med. Soc., Erlangen **34**, 217. — [3] Silikatschmelzlösungen II, p. 54, 70. — [4] l. c., p. 210.

Erstarrungskurven der Silikatgläser.

J. L. Vogt hat die ebenso wichtige als schwierige Aufgabe unternommen, die Abkühlungskurven einiger Silikate zu studieren.

Nach meinen Erfahrungen ist diese in der Chemie sonst sehr erfolgreiche Methode bei den Silikaten mit großen Schwierigkeiten und bedeutenden Fehlern verbunden; diese resultieren hauptsächlich durch die Unterkühlung und durch den Mangel an Rühren, dann dadurch, daß es schwer ist, in so kurzer Zeit (74 Minuten) eine homogene kristallinische Masse zu erzielen. Es kann sich, wie ich auch aus meinen zahlreichen Versuchen zur Synthese der Pyroxene [1] weiß, leicht bei rascher Abkühlung an einer oder der anderen Stelle ein Mineral der Olivingruppe, seltener hexagonales Kalksilikat abscheiden, in allen Fällen auch etwas Glas; wo etwas eisenhaltige Verbindungen vorhanden sind, ist bei rascher Abkühlung Magnetitbildung unvermeidlich. J. L. Vogt hat, um Beobachtungsfehler zu vermeiden, große Quantitäten angewendet. Meiner Ansicht wäre es aber in diesem Falle notwendig gewesen, mehrere Pyrometer an verschiedenen Stellen der Schmelze, welche 1·5—20 kg Gewicht hatte, einzusetzen, da verschiedene Teile der Schmelze verschiedene Temperatur haben.

Die Silikate wurden aus Mischungen von Carrara-Marmor und Quarzsand oder Dolomit, Marmor und Kaolin erhalten. Sehr befremdend ist es nun, daß die Abkühlungskurve des Diopsides bei 1330°, also zirka 60—100° über dem Schmelzpunkt, horizontal verläuft, was offenbar der Erstarrung der äußeren Schicht zuzuschreiben ist. Der Schmelzpunkt (richtiger Erstarrungspunkt) ist nach J. L. Vogt der Inflexionspunkt des konkaven und des konvexen Teiles unterhalb 1200°. In der Zeichnung J. L. Vogts ist jedoch derselbe kaum merkbar, hier sollte doch eine mehr horizontale Strecke sich zeigen.

Dieser Punkt ist auffallend niedrig, denn nach meinen Beobachtungen,[2] welche alle eher zu niedrig sind im Vergleiche mit denen anderer Forscher, liegt der Schmelzpunkt des Diopsides bei 1255—1265°, es wäre also hier eine Unterkühlung von 60° vorhanden. Offenbar sind die Temperaturen in den verschiedenen Teilen der Masse wegen der zonenartigen Erstarrung auch sehr verschieden gewesen.

Sehr merkwürdig ist es auch, daß J. L. Vogt das Produkt als kristallin und dabei als aus Skeletten bestehend bezeichnet, während nach meinen Erfahrungen bei Diopsiden, doch, wenn Skelette sich bilden, die Schmelze nie ganz glasfrei ist, besonders wenn nicht langsam gekühlt wird. Wo Skelette vorhanden sind, sieht man immer auch Glas. Auch ist offenbar die Schmelze nicht in allen ihren Teilen untersucht worden, sondern nur einzelne Partien.

Andere Versuche J. L. Vogts an Silikaten stehen im Widerspruch mit meinen Beobachtungen der Silikate unter dem Mikroskop. Doch scheint mir hier nicht der Ort, in eine Polemik einzugehen, ich bemerke indessen, daß ich insbesondere seinen Kristallisationsendpunkt nicht als Gefrierpunktserniedrigung ansehe, da die Hypothese Vogts p. 69, daß die Kristallisation mit der Ausscheidung einer eutektischen Mischung schließt, im allgemeinen nicht zutrifft, wie eben jene Beobachtungen zeigen; J. L. Vogt vernachläßigt auch die Unterkühlung.

So wertvoll die Versuche sind, so kann ich sie doch wegen der erwähnten Vorbehalte nicht als einwandfrei gelten lassen, und sie berechtigen nicht, eine ganze Theorie der Silikatschmelzen, die (vgl. p. 125, 129) mit den Beobachtungen in der Natur häufig im Widerspruch steht,[3] aufzustellen, wobei sich stets eine Tendenz zu Analogieschlüssen und frühzeitigem Generalisieren zeigt, welche ich für schädlich halte.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes flüssiger Silikate durch die

---

1 C. Doelter, N. Jahrb. f. Min. 1884, II, 51. — 2 C. Doelter, Sitz.-Ber. W. Akad. 1904, Bd. 113, p. 500, Juliheft. — 3 C. Doelter, Centralblatt für Mineralogie, 1905, p. 144.

Schmelzpunkterniedrigung (vgl. p. 138) ist daher unsicher wegen der Unsicherheit der Bestimmung von T und q. Die Formel J. H. VAN'T HOFFS (p. 19) ist daher aus praktischen Rücksichten hier zumeist vorläufig noch nicht anwendbar wegen der großen Fehlerquellen. — Übrigens hat J. L. VOGT selbst Fehler bis zu 90% zwischen seiner Berechnung und Beobachtung angegeben, das sind bei 300° Erniedrigung zirka 30%. Die Übereinstimmung einzelner Zahlen kann auch zufällig sein.[1]

Über Abhängigkeit der K. G. von der Temperatur bei Stoffen von geringer K. G. siehe W. BORODOWSKY (Z. f. phys. Chem. XLIII, 1903, 75). Wichtig für uns ist namentlich der von ihm gezeigte Einfluß der Rohrweite.

Mischkristalle von Orthoklas und Plagioklas (p. 64). Bezüglich der Erstarrung der isomorphen Mischkristalle aus Schmelzen kommt meiner Ansicht nach möglicherweise auch die Kristallisationsgeschwindigkeit in Betracht, dies gilt namentlich auch für die Feldspate. Anorthit und Labrador, die zuerst kristallisieren, haben große Kristallisationsgeschwindigkeit, während die des reinen Albites in trockenen Schmelzen Null ist, aber auch bei Mitwirkung von Wasser und Mineralisatoren ist die des ersteren Silikates weit größer. Was die Erstarrungstypen von Mischkristallen — Orthoklas, Albit, Anorthit — betrifft, welche also isodimorphe wären, so sollten bei ihnen den Ausführungen p. 63 zufolge bei Plagioklas-Orthoklas Mischungen der Typen IV oder V H. W ROOZEBOOMS auftreten. Versuche liegen nicht vor. J. L. VOGT stellt Berechnungen und theoretische Betrachtungen darüber an. Ich lege diesen weniger Wert bei, weil nirgends ein Beweis dafür zu finden ist und es schwer zu sagen ist, ob die Berechnungen richtig sind oder nicht, gerade hier wären aber experimentelle Untersuchungen möglich und sehr wünschenswert. Die Beziehungen zwischen Einsprenglings-Plagioklasen erster Generation und den Plagioklasen der Grundmasse scheinen keine so einfachen zu sein, als oft angenommen wird.

Als recht wahrscheinliches Resultat liegt das vor, was F. BECKE in J. L. VOGTS Silikatschmelzen II, 187 sagt: »Daß man die Zonenfolge am Plagioklas in der Regel nur bis zum Orthoklas verfolgen kann, liegt daran, daß in der Regel K-Feldspat vorhanden ist, der sich im Rest anreichert und zuletzt gleichzeitig mit dem Rest von Plagioklassubstanz kristallisiert. Dieser Rest von K-Feldspat nimmt dann, wie man in den Perthiten und Anorthoklasen sieht, auch einen Teil Na (und Ca) mit und verhindert, daß der zuletzt sich ausscheidende Plagioklas sehr Na-reich ist.«

Auch bei den Experimentaluntersuchungen machte ich die Beobachtung, daß bei Zusammenschmelzen von Albit oder Orthoklas mit irgend einer Ca-haltigen Verbindung erstere stets kleine Mengen von Ca an sich reißen; während die K.-G. ersterer sehr gering ist, wird sie schon durch Aufnahme von kleinem Ca-gehalt beträchtlich größer und man erhält Albite oder Orthoklase, in ganz Ca-freien Schmelzen jedoch nicht. Ich schließe daraus, daß bei dem Unterschiede zwischen Feldspaten als Einsprenglingen und solchen der Grundmasse, wie auch z. T. bei der Zonenbildung, die K.-G. eine Rolle spielt.

Versuche mit Albit und Anorthit (auch Anorthit-Orthoklas) wären notwendig, um zu eruieren, ob in Fig. 18, p. 67 die Schmelzpunktintervalle und die Unterschiede pq groß sind, bei Albit, Anorthit dürften sie allerdings nach den theoretischen Ausführungen J. L. VOGTS recht bedeutend sein.

C. LANE will gar die eutektische Regel auf die isomorphen Verbindungen Albit und Anorthit ausdehnen, das Eutektikum soll $Ab_2\ An_3$ sein (Journ. of geology XII, 1903, 2, 82).

(Zu p. 105.) Bezüglich der Kristallisationsgeschwindigkeit und des Kristallisationsvermögens hat noch G. TAMMANN (Z. f. Elektrochemie **10**, 53?

[1] Vergl. C. DOELTER, Silikatschmelzen I u. II; Sitz.-Ber. Wien. Akad, **113**, 177 u. 496, 1904.

4]) bemerkt, daß bei Stoffen, deren maximale Kristallisationsgeschwindigkeit ;er als 3 mm pro Minute ist (zu diesen gehören wohl die Silikate), das ontale Stück im Temperaturintervall *C* (Fig. 34) zu einem Punkt zusammenımpft. Im Gebiete *D* kann nach ihm bei Stoffen von großer K.-G. das allisieren explosionsartig vor sich gehen.

Bei der Entglasung kann, wenn die K.-G. sehr groß ist, die Temperatur h die entwickelte Kristallisationswärme sehr beträchtlich steigen, sogar um °. Z. B. erglüht Na_2SiO_3, dessen Kristallisationswärme bei 20° 29 cal pro nm beträgt. Vielleicht kann diese Kristallisationswärme zur Wiederholung s vulkanischen Ausbruches ebenfalls beitragen. Auch die Korrosion wird dadurch verursacht (p. 141). Von der Form der Viskositätskurve und der : der Kurve des spontanen K.-V. zu ersterer hängt es ab, ob man einen f in der Weise wie Glas zu dünnen Fäden ausziehen kann.

Vergleiche von Mineralien und ihren Gläsern. Bei den in itel IX—XII erwähnten Versuchen und Bestimmungen wird z. T. mit Minen, z. T. mit Gläsern experimentiert. Letztere zeigen allerdings andere Eigenften als erstere, aber wenn aus einem Glas eine kristallinische Masse entden ist, so wird man zumeist zwischen beiden, nämlich dem Umschmelzungslukt des Glases und dem des Minerals, keinen Unterschied finden, obgleich ıahmen existieren, die man vielleicht durch die Anwesenheit kleiner ungeıolzener Mineralpartikelchen, die als Keime wirken, erklären könnte. Bei ıetischen Versuchen mit Gläsern sollte sehr auf das Rühren Bedacht gemen werden, worauf bei vielen Synthesen, auch bei jenen von J. MOROZEWICZ 42) nicht geachtet wurde, so daß bei ihnen die Garantie, ob jene Reaktion, theoretisch eintreten soll, sich wirklich vollzog, fehlt; diese bezieht sich ıntlich auf Versuche mit großen Mengen, da hier, wenn nicht gerührt wird, chiedenheiten in der Masse auftreten müssen, auch kann von einzelnen Belteilen, z. B. wo Quarzsand zur Herstellung der Schmelze angewendet wird, ; ungeschmolzen bleiben. Bei Mineralien ist als Fehlerquelle die Verunrung derselben heranzuziehen, bei gehöriger mechanischer Trennung läßt diese auf ein Minimum herabsetzen, allerdings gibt es auch solche, die nie rein herzustellen sind. Der Einfluß auf die Schmelzpunkte ist aber hier, wie e Versuche zeigen, bei kleinen Verunreinigungen gar nicht merkbar. Jedenmacht sich der Fehler bei Synthesen weniger fühlbar als bei analytischen Unterıngen.[1] Ganz ungerechtfertigt sind daher die Bemerkungen J. MOROZEWICZ',[2] ıer wegen kleiner Unreinheiten des Materiales Angaben von B. VUKITS (Cenatt f. Mineralogie 705 u. 739) bezüglich der von ihm aufgestellten Gesetze eifelt und an die Synthesen z. T. ganz übertriebene Forderungen stellt, ıe beispielsweise jede Mineralbestimmung auf dem Wege der mikroskopiı Untersuchung als unmöglich und die mikroskopische Physiographie als os erscheinen lassen würden. Wollte man denselben Maßstab an die verdienstvollen Versuche J. MOROZEWICZ' stellen, so müßte man zu ähnı Konsequenzen kommen, denn die Art der Untersuchung ohne Rühren der Mangel der Beobachtung der sich abspielenden Vorgänge, da die Tiegel :r Fabrik bei seinen Versuchen durch Wochen sich selbst überlassen waren, ten gewiß bemängelt werden. Übrigens hat derselbe Autor ebenfalls die ihm verworfene optische Untersuchungsmethode, z. B. zur Bestimmung einer ıelze als Rhyolit, die recht zweifelhaft ist, angewandt.

Der Mangel an Rühren weist von vornherein auf Ungleichheit der chemiı Zusammensetzung während des Schmelzprozesses und muß daher die Analyse lner Teile nicht unbedingt für das Ganze gelten; auch ist die Reinheit der

---

1 Vgl. C. DOELTER: Über den Wert der Mineralanalysen. Mitt. d. naturw. Vereins f. m. Graz, 1878. — 2 Centralblatt f. Mineralogie 1905, No. 5.

von ihm analysierten und dargestellten Mineralien nicht erwiesen, ohne daß ich deshalb den Wert seiner Arbeit heruntersetzen möchte. Jede Experimentaluntersuchung hat wie jede andere chemisch-physikalische Arbeit ihre Beobachtungsfehler, die aus ihnen abgeleiteten Gesetze sind daher auch keine streng-gültigen, sondern nur angenäherte. Man wird in jedem speziellen Falle die Beobachtungsfehler zu prüfen haben, ist aber nicht berechtigt, wegen kleiner Abweichungen den Wert einer Arbeit überhaupt zu verneinen. — Bezüglich der Ausscheidungsfolge und der Schmelzpunkterniedrigung von Mineralien J. L. Vogts ist zu bemerken, daß es sich bei den Arbeiten J. L. Vogts nicht um die Mineralien, sondern um ihre Gläser handelt, gerade aber diese differieren, wie neulich auch A. Brun gezeigt hat (p. 245), in den Schmelzpunkten stark von den kristallisierten Phasen.

J. L. Vogt hat auch Berechnungen der eutektischen Mischungen und des Schmelzpunktes derselben angestellt als mathematische Funktionen von Schmelzpunkt T und Schmelzwärme q der Mineral-Komponenten. Ich gehe aber auf diese nicht ein, da meiner Überzeugung nach bei der Unsicherheit der Bestimmung von T und q eine Berechnung vorläufig noch wenig Wert hat; es treten bei Silikatschmelzen Spaltungen, Additionsprodukte und Reaktionen auf, anderseits namentlich Bildung von isomorphen Mischkristallen, wodurch die Kurven auch theoretisch stark verändert werden, sie dürften, wie es auch die Erfahrung zeigt (p. 134), oft recht flach sein, es dürften auch Fälle, wie sie R. Kremann[1] für organische Stoffe zeigt, eintreten. Hier ist alles experimentell zuerst noch festzustellen, ehe wir an die theoretische Erklärung schreiten; die Hauptsache ist, neue Experimental-Methoden zur Eruierung der eutektischen Kurve und der Löslichkeitsbestimmung in Silikatschmelzen ausfindig zu machen, um auf Grund neuer Beobachtungen die Theorie zu begründen.

Was die eutektischen Mischungen anbelangt, so hatten in letzter Zeit M. Vučnik und H. H. Reiter auf meine Veranlassung einige theoretisch berechnete eutektische Mischungen J. L. Vogts experimentell dargestellt, ohne die Eutektstruktur zu erhalten. Trotzdem dürften einzelne dieser berechneten einfachen Mischungen, z. B. Olivin-Magnetit, ungefähr richtig sein, denn sie stimmen auch mit meinen Schmelzpunktbestimmungen überein. Wie wir aber p. 132 sahen, hat die eutektische Mischung für die Ausscheidungsfolge nur einen sehr begrenzten Wert, weil noch andere Faktoren von großem Einfluß sind.

Zu Kapitel XII, p. 208. Was die Volumänderungen bei Lösung von Mineralien in Silikaten anbelangt, namentlich bei verschiedenen Drucken, bemerkt H. W. Roozeboom, daß unsere Kenntnisse in dieser Hinsicht Null sind, dennoch wäre es nicht ausgeschlossen, daß die Silikate sich je nach der Konzentration und der Temperatur mit Ausdehnung oder mit Kontraktion lösen; ersteres wäre in der Nähe der Schmelztemperatur der Fall.

Bezüglich der Korrosion, welche die Bestandteile erster Generation bei Ergußgesteinen (Quarz, Leucit, Olivin) oft zeigen, entsteht sie teilweise durch die Änderung des Druckes, indem durch Verminderung desselben das Magma flüssig wird und die schwer schmelzbaren Bestandteile teilweise löst. H. W. Roozeboom[2] schließt hieraus, daß bei hohem Druck die Löslichkeit der Silikate im allgemeinen eine geringere ist. Für Wasser wissen wir aber, daß sie eher um einen allerdings geringen Bruchteil größer ist.[3] Eine derartige fragliche Annahme ist aber nicht nötig, da die Korrosion durch das Magma bei Druckverminderung sich durch die Erniedrigung des Schmelzpunkts der Grundmasse erklärt; die nun flüssig gewordene Grundmasse oder die leichter schmelzbaren Bestandteile lösen unter geringerem Druck die schwerlöslichen, vergl. p. 149.

---

1 Sitz.-Ber. W. Akad. **113**, 1904. — 2 Heterogene Gleichgewichte II, p. 410. — 3 Vergl. die Versuche F. Pfaffs und G. Spezias, p. 209.

Zu Kapitel XII. Die Ausscheidungsfolge unter Druck. Nach H. W. ROOZEBOOM nimmt die Temperatur *(T)* auf der eutektischen Kurve bei Druckerhöhung zu oder ab, $\frac{dT}{dp}$ wird positiv oder negativ, je nachdem das Eutektikum unter Ausdehnung oder Kontraktion schmilzt. Für die Silikate wird wohl bei Schmelzen ersteres der Fall sein. Er bespricht weiter die Konzentrationsänderung auf der eutektischen Kurve. Wählt man einen Fall, in dem die Löslichkeit beider Komponenten durch Druck *(p)* erniedrigt wird, so liegt der eutektische Punkt bei größerem Druck höher. Man kommt für diesen Fall zu dem Satz: »Der Gehalt der eutektischen Lösung nimmt bei steigendem Druck in bezug auf diejenige Komponente zu, deren T, p-Kurve einen kleineren Wert für $\frac{dT}{dp}$ aufweist als die andere.« Bezüglich der Richtung der eutektischen Kurve sagt H. W. ROOZEBOOM (l. c. p. 421): »Der Wert von $\frac{dT}{dp}$ auf der eutektischen Kurve ist positiv oder negativ, je nachdem die p, x-Kurven auf den Lösungsflächen[1] beider Komponenten in der Nähe der Kurve sich bei steigendem oder bei sinkendem Drucke begegnen; ersteres findet statt, wenn die Löslichkeit beider Komponenten mit steigendem Druck abnimmt oder die Abnahme bei der einen stärker ist als die Zunahme bei der anderen; letzteres findet statt, wenn die Löslichkeit beider Komponenten mit steigendem Druck zunimmt oder die Zunahme bei der einen stärker ist als die Abnahme bei der anderen.« (Vergl. auch J. J. VAN LAAR, Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 483 [1894]).

Diese Betrachtungen über die Änderungen der Konzentration der eutektischen Lösungen gestatten die von R. BUNSEN angeregte Frage, inwieweit der Druck eine Änderung in der Reihenfolge der Ausscheidung bewirken kann, zu behandeln. Diese Änderung der Ausscheidungsfolge hängt ausschließlich von der Änderung der Konzentration der eutektischen Lösung ab. H. W. ROOZEBOOM (l. c. p. 429) nimmt als Beispiel einen Druck von 10 000 Atm. an, was einer Schicht von ca. 37,5 km entsprechen würde. (In Wirklichkeit ist dieser Wert bei der Erstarrung der Tiefengesteine viel zu hoch gegriffen und wäre auf $^1/_4$ bis vielleicht auf $^1/_5$ zu reduzieren.) Er nimmt ferner an, daß die Schmelzpunktserniedrigung pro Mol.-Prozent 5^0 sei. Auch diesen Wert kann ich nicht gelten lassen, da die durchschnittlich beobachtete Erniedrigung ja kaum die Hälfte beträgt, meistens ist ja diese ganz gering. Man sieht daher, daß die theoretischen Schätzungen für die natürlichen Verhältnisse quantitativ nicht ganz passen. Nehmen wir sie aber mit H. W. ROOZEBOOM trotzdem an, so erhalten wir pro 10 000 Atm. eine Verschiebung des eutektischen Punktes um 10 %, was von der Schmelzpunktserhöhung durch Druck abhängig ist; wir kämen schließlich zu dem Resultate, daß für alle Konzentrationen, die zwischen denjenigen des Eutektikums bei 10 000 Atm. und des Eutektikums bei 1 Atm. liegen, bei abnehmender Tiefe statt des zuerst in der größten Tiefe ausgeschiedenen Gemengteiles *A* in geringer Tiefe sich die Komponente *B* zuerst abscheidet. Wenn aber die Temperatur mit der Tiefe zunimmt, so wird die Reihenfolge dieselbe bleiben, wenn die Temperatur weniger rasch zunimmt als die eutektische Temperatur, die dem Druck dieser Tiefe entspricht.

Im anderen Falle jedoch beginnt die Kristallisation auf der Oberfläche, die Kristalle sinken nach unten, werden resorbiert, bewirken Temperaturerniedrigung der tieferen Schichten und bereiten also auch deren Erstarrung vor; dadurch würde natürlich auch Differentiation eintreten. Die Tatsache, daß man meistens keinen Unterschied in der Reihenfolge bei verschiedenem Druck be-

[1] Über Lösungsflächen siehe H. W. ROOZEBOOM, l. c., p. 79, 125, 394.

obachtet, erklärt H. W. ROOZEBOOM dadurch, daß die Umkehrung nur in einem bestimmten Konzentrationsintervalle stattfindet.

J. L. VOGT[1] ist neuerdings der Ansicht, daß der Druck auf das Eutektikum, daher auch auf die Kristallisationsfolge, nur von sehr geringem Einfluß ist, da der Einfluß des Schmelzpunkts kein großer ist.

Seiner Ansicht nach hat man früher eine fünfmal zu kleine Schmelzwärme mit steigendem Druck angenommen, daher eine fünfmal zu große Steigerung des Schmelzpunkts durch Druck. Die Steigerung macht nur 0,005° C. für 1 Atmosphäre aus. Da die Schmelzpunkte durch Druck nur wenig geändert werden, ebenso die latente Schmelzwärme und die Krümmung der Schmelzkurve, so würde der Druck nur geringen Einfluß auf das Eutektikum haben, und dasselbe gilt dann auch für die Kristallisationsfolge. Man sieht, daß diese Ansicht mit der H. W. ROOZEBOOMS im Widerspruche steht.

J. L. VOGT bestätigt daher meine p. 150 ausgesprochene Vermutung, daß der Wert für $\frac{dT}{dp}$ zu hoch gegriffen sei. Ob allerdings der von C. BARUS gefundene Wert in so hohem Maße unrichtig ist, daß er, wie J. L. VOGT meint, nur ein Fünftel des früher angenommenen Wertes beträgt, ist noch zu beweisen, um so mehr als die Bestimmungen der Kristallisationswärmen von G. TAMMANN (p. 101) viel niedrigere Werte als die J. VOGTS ergeben.

Wir sehen daher, daß J. L. VOGT und H. W. ROOZEBOOM, obgleich beide von denselben theoretischen Gesichtspunkten ausgehen, doch zu verschiedenen Resultaten gelangen. Nun ist aber dieser theoretische Gesichtspunkt, nämlich das Verhältnis des Gemenges zu der eutektischen Mischung, wie wir sahen, durchaus nicht allein maßgebend; wir müssen uns daher nur an die Tatsachen halten und diese zeigen, daß die bei gewöhnlichem Atmosphärendruck erstarrten Gesteine im allgemeinen dieselbe Erstarrungsfolge zeigen, wie die unter höherem Druck erstarrten. Es kann dies davon herrühren, daß die wichtigsten Faktoren, die wir bei der Ausscheidung als maßgebend kennen lernten, unter beiden Bedingungen dieselben sind. Es kann auch von Einfluß sein, daß der Druck, unter dem die Erstarrung der Tiefengesteine stattfindet, überhaupt kein hoher ist und daß das Konzentrationsintervall, in welchem die Änderung stattfindet, dann sehr klein ist, immerhin wäre eine solche nicht ganz unmöglich.

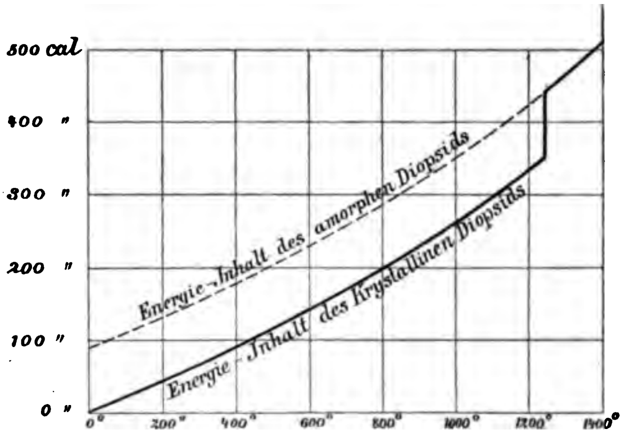


Fig. 66.

Zu Kapitel XIV. p. 148. Ähnliche Ideen wie F. BECKE über die Lagerung der Magmen im Erdinneren äußert G. PRIOR, Mineral. Magazine Bd. **61**, 1903, p. 228.

Die Energieisobaren des Diopsids hat J. H. L. VOGT[1] nach den Bestimmungen R. AKERMANS dargestellt und mit Benutzung der Angabe G. TAMMANNS (p. 156) ein Diagramm gegeben (siehe Fig. 66). Von 0—1225° steigt die spezifische Wärme für die

[1] Gesellschaft der Wissenschaften Christiania. Sitzung v. 28. Sept. 1904; nach einem Auszug in d. Chemiker-Zeitung v. 19. Okt. 1904.

amorphe, wie für die kristallisierte Phase gleich stark. (Hierbei sind aber die früher erwähnten Fehlerquellen der Bestimmung der Schmelzwärme und der Schmelzpunkte zu berücksichtigen und kann daher das Diagramm nur als angenähertes gelten.)

Zu Kap. XIV, p. 149. Bezüglich der Vorgänge bei Abkühlung eines Weltkörpers gelangen M. LOEWY und PUISEUX vom astronomischen Standpunkt zu ähnlichen Resultaten wie G. TAMMANN (C. R. 1905, 192), während H. LEDUC (ibidem, p. 900) darauf aufmerksam macht, daß bei der chemischen Verschiedenheit des Magmas der Verlauf ein anderer sein könnte.

Zu Kap. XV. **Kristalline Schiefer.**

In diesem Werke wurde von den verschiedenen Hypothesen der Schieferentstehung nur auf die der Bildung der kristallinen Schiefer durch Dynamometamorphose eingegangen, weil nur diese bisher durch physikalisch-chemische Methoden behandelt wurde. Die anderen Entstehungsarten, welche zur Bildung der einschlägigen Gesteine führen können, wie die Kontaktmetamorphose, welche gewiß auch von Wichtigkeit ist, dann E. WEINSCHENKS Piezokristallisation u. a. fußen auf rein petrographischen und geologischen Betrachtungen und konnten daher hier nicht in Betracht kommen. Bei der Kontaktmetamorphose wäre die experimentelle Methode auf physikalisch-chemischer Grundlage durchführbar. Es fehlt auch z. T. die chemisch-analytische Vorarbeit, obgleich in dieser Hinsicht durch K. DALMER u. a. wichtiges geleistet wurde.

Zu p. 158. O. LEHMANN[1] sieht in den Translationen einen völlig unantastbaren Beweis der Plastizität der Kristalle. Mit diesen Translationserscheinungen steht auch die künstliche Zwillingsbildung in Verbindung. Von Wichtigkeit ist auch die Transkristallisation E. HAGENBACHS: Zwei Eiskristalle, welche man miteinander in innige Berührung bringt, lassen sich zu einem einzigen homogenen Kristall zusammenschweissen, falls sie genau parallel sind. Ähnliches dürfte nach O. LEHMANN bei den Versuchen von W. SPRING sich geltend gemacht haben, die früher erwähnt wurden (p. 162).

W. SPRING hat auch Versuche bezüglich der Schieferstruktur mit Ton ausgeführt, wobei sich herausstellte, daß Schieferung keine blosse Druckwirkung ist. Verschiedene Substanzen verschweissen sich verschiedentlich. Die Partien verschiedener Festigkeit ordnen sich parallel jener Richtung, nach der Ausdehnung möglich ist. (Annal. soc. géol. Belg. 1902, **29**, 49.)

W. SPRING bemerkt, daß wenn der auf einen Stoff ausgeübte Druck eine bestimmte Grenze überschreitet, statt Kontraktion Dilatation stattfindet. Körper nehmen unter höherem Druck die Beschaffenheit von Flüssigkeiten an, Druck würde bei Doppelsalzen die Rolle einer Temperaturerhöhung spielen und die Umwandlung polymorpher Phasen erleichtern. (Bull. Ac. sc. Belg. 1904, 290.)

Sublimation.

Zu Kapitel XVI. Bezüglich der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur von Dämpfen bei Zufügung einer zweiten dampfförmigen Substanz siehe H. W. ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte II, p. 336. Hierher gehören außer den p. 168 angeführten Substanzen auch die Sublimation von schwerflüchtigen Mineralien durch Beimischung anderer Gase (H_2, N_2) oder Dämpfe leichtflüchtiger Stoffe, wie NH_4Cl. Die gasförmigen Mineralisatoren hätten daher eine ähnliche Wirkung wie die schmelzflüssigen (p. 115), nämlich Erniedrigung der Erstarrungstemperatur. Dies könnte sich vielleicht auch auf die Einwirkung von Gasen auf feste Körper beziehen, wobei außerdem noch chemische Reaktionen eintreten, dabei aber der Mineralisator auch wieder ausscheiden kann, wie bei der Korundbildung aus amorpher Tonerde durch HF.

---

[1] Flüssige Kristalle, p. 15.

Hydrate.

Zu Kapitel XVII. Kristallwasserverbindungen und Molekularverbindungen betrachtet P. GROTH[1] mit WERNER als atomistische. Man hat sich die H- und O-Atome des Wassers als Bestandteile des Kristallskelettes wie die andern Atome zu denken, dann muß auch bei Wasserverlust ein Zerfall der Kristallstruktur eintreten. Für Zeolithe wäre nach P. GROTH anzunehmen, daß »jene Atome im Kristallbau nähere Atomgruppen bilden« und daß auch nach ihrer Entfernung die regelmäßige Struktur erhalten bleibt.

HARRY C. JONES und FREDERICK H. GETMANN[2] haben 68 Elektrolyte in konzentrierter Lösung untersucht und kommen zu dem Resultat, daß Substanzen, die mit Kristallwasser kristallisieren, Hydrate in konzentrierten Lösungen bilden, so daß in solchen konzentrierten Lösungen sich die gelöste Substanz mit dem Lösungsmittel verbindet. Diese bestehen in den Lösungen neben den Ionen, die durch die Dissoziation des Salzes entstehen. Zu besser gestützten Ergebnissen über Hydratbildung in Lösungen kamen unabhängig von den obigen Autoren auch W. BILTZ und J. MEYER, Zeitschr. f. phys. Chemie **40**, 185 (1902) sowie R. KREMANN, Wien, Sitz. Ber. K. Ak. 1904, Bd. **113**.

Zu Kapitel XIX. Bezüglich der Entstehung der Kristallflächen siehe W. VERNADSKY (Bull. soc. Natur. Moscou **16**, 479, N. J. f. Min. 1904, II, 9).

Ein Körper wird von Flächen, die vorwiegend von der Oberflächenenergie abhängen, begrenzt sein, wenn diese größer ist als die vektorielle Energie und umgekehrt. Die Form des Polyeders wird hauptsächlich durch Oberflächenenergie bestimmt.

Über Kristallogenese siehe auch eine Abhandlung von E. v. FEDOROW,[3] sowie dessen Abhandlung über den Einfluß von verdrängenden Beimischungen auf die Kristallisation bei Kupfervitriol und Kaliumsulfat.

Über Formregulationen verletzter Kristalle vergl. außer dem Werke A. RAUBERS[4] noch H. PRZIBRAM.[5]

Zu Kapitel XX, p. 208. Die Frage der Volumveränderung bei Bildung von Lösungen wird von H. W. ROOZEBOOM[6] ausführlich behandelt. Er schließt sich der Ansicht von L. LECOQ DE BOISBAUDRAN an, wonach es immer Lösungen gibt, die aus dem festen Salz und Wasser unter Ausdehnung entstehen. Die Frage, ob und bei welcher Konzentration diese Ausdehnung Null wird, um bei niedriger Konzentration in Kontraktion überzugehen, wird bedingt durch die Lage der vx-Kurve (v Volumen, x Konzentration), dann durch die Größe der Schmelzausdehnung. Je kleiner dieselbe, bei desto größerer Konzentration tritt jener Wendepunkt auf. Weil nun die meisten Salze eine ziemlich kleine Schmelzausdehnung zeigen, tritt bei ihnen jener Schnittpunkt erst bei hoch konzentrierten Lösungen auf, die bei niedriger Temperatur meistens bereits übersättigt sind. Bei Ammonsalzen ist wahrscheinlich das Umgekehrte der Fall.

Zu Kapitel XI und XX. Wichtig sind folgende Sätze H. W. ROOZEBOOMS (l. c., p. 320): Die idealen Lösungskurven zweier Stoffe 1 und 2 schneiden sich nicht, wenn die Schmelzwärme des niedrigst schmelzenden Stoffes 1 kleiner ist als die des Stoffes 2. Bezeichnen wir mit x die Konzentration der beiden Stoffe in Lösung, so nimmt, wenn die idealen Lösungskurven zweier Stoffe sich nicht schneiden, das Löslichkeitsverhältnis $\frac{x_1}{x_2}$ bei steigender Temperatur von $T = 0$ bis zum niedrigsten Schmelzpunkt T_1, von ∞ bis zu einem Grenzwert ab; wenn der Schnittpunkt bei $T = 0$ liegt, ist das Verhältnis bei allen Temperaturen dasselbe;

---

[1] l. c., p. 70. — [2] Zeitschr. f. phys. Chemie, **49**, 4. Heft 1904. — [3] Verh. d. k. russ. min. Ges. **40**; Z. f. Krist. **39**, 1904. — [4] Regeneration d. Kristalle. — [5] Z. f. Krist. 1904, **39**, 576. — [6] l. c., p. 404. Heterogene Gleichgewichte II, 400. — [7] Ebenda II, p. 318, 320.

wenn er höher liegt, nimmt das Verhältnis von $T = 0$ bis zum Schnittpunkt T_s von 0 bis 1, und von T_s bis T_1 von 1 bis zum Grenzwert zu.

Löslichkeit der Mineralien.

(Zu p. 207.) Neuerdings hat W. Böttger mit der Methode der Leitfähigkeitsmessung nach dem Vorbilde von F. Kohlrausch bei sehr schwer löslichen Körpern, wie Calciumsulfat, Bleisulfat, Bleiphosphat etc., genauere Löslichkeitsdaten erhalten. Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 521 (1903).

Zu der Hypothese U. Grubenmanns (p. 165), daß Druckvergrößerung die Löslichkeit erhöht, dagegen Druckverminderung Kristallisation bewirkt, ist nach den Ausführungen von H. W. Bakhuis Roozeboom[1] zu bemerken, daß das nicht für die gegenseitige Löslichkeit von Silikaten gilt: je nach der Konzentration und der Temperatur könnten sie sich mit Ausdehnung oder Kontraktion lösen, und ersteres wäre nach ihm in der Nähe der Schmelztemperatur der Fall. Dann würde die Löslichkeit durch Druckverminderung erhöht (vergl. p. 149). Bei wässerigen Lösungen ist aber der Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit der Silikate ein geringer (p. 209).

G. Spezia[2] erinnert daran, daß Druck die Umwandlung von amorphen Körpern in kristallisierte nicht begünstigt. Er hat einen Apparat konstruiert, um den Einfluß von Druck und den der Temperatur festzustellen. Letztere wurde bis 338° getrieben, das berechnete Druckmaximum betrug 150 Atm. Der Versuch der Lösung und Bildung von Quarzkriställchen in Natronsilikatlösung wurde durch 6 Monate fortgesetzt; er kommt wie früher zu dem Resultat, daß bei der Metamorphose der Gesteine hohe Temperatur und hoher Druck zusammenwirken und daß die Kristallisation nicht durch Druckverminderung herbeigeführt wird.

F. Kohlrausch[3] bestimmte die Löslichkeit mehrerer Mineralien: Flußspat, Schwerspat, Gips, Coelestin durch das Leitvermögen. Es ergab sich bei 18° im Liter:

Mineral	*mg* — *Äqu.*	*mg* wasserfrei
Flußspat	0,39	15
Schwerspat	0,024	2,7
Coelestin	1,24	11,4
Gips	29,9	2040

Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit der Kristalle.

P. Pavlow[4] zeigt, daß das thermodynamische Potential Φ bei konstantem Volum für einen Kristall die Eigenschaft eines Vektors hat, ebenso das thermodynamische Potential Ψ bei konstantem Druck, und dies gilt sowohl für das totale als auch für das innere thermodynamische Potential.[5]

Kristalline Schichten verschiedener kristallographischer Richtung weisen thermodynamische Potentiale der Einheit der Masse von nicht gleichartiger Größe auf. Diese Eigenschaften dienen als Schlüssel zum Verständnis der vektoriellen Eigenschaften des Kristalls und die Vektoriellität zahlreicher Erscheinungen findet nach ihm in der thermodynamischen Natur der Kristalle ihre Erklärung, jedoch sind ähnliche Schlüsse schon vor ihm von R. Schenck (Centralbl. f. Mineral. 1900, 313) gezogen worden.

P. Pavlow kommt so spekulativ ebenfalls zu dem schon früher von anderen vermuteten Resultate, daß kristallographisch verschiedene Flächen einen verschiedenen Lösungsdruck und daher auch verschiedene Löslichkeit zeigen

[1] l. c., p. 410. — [2] Acc. R. d. Sc., Torino 1905. — [3] Z. f. phys. Chemie, L, 1904, 355.
[4] Z. f. Krist. **40**, 1905, 189. — [5] vgl. P. Duhem, Le potentiel thermodynamique, 33.

(vgl. Kap. XIX, p. 186 und 196). Wenn ein Kristall, der von einer in allen Punkten gleichartigen Mutterlauge umspült wird, von Flächen verschiedenen kristallographischen Charakters bedeckt ist, so kann er sich bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck nicht im Gleichgewicht mit dem flüssigen Medium befinden.

Aus PAVLOWS Berechnung ergibt sich, daß kristallographisch verschiedenen Flächen ihre besondere durch die Größe des Potentials der Fläche zu bestimmende Konzentration der Lösung entspricht, bei der die Fläche im Gleichgewicht zur Lösung stehen kann.

Von Wichtigkeit sind die Beziehungen zwischen Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit der Kristalle. Während G. WULFF und Z. WEYBERG (siehe p. 192) fanden, daß der große Unterschied der Geschwindigkeit des Wachsens von einer fast gleichen Differenz der Auflösungsgeschwindigkeit der Kristallflächen begleitet wird, findet P. PAVLOW folgendes: Die Bedingung des Gleichgewichtes zwischen der Lösung und den Kristallflächen, durch die Formel $F_1 - \Phi_1 = 0$ ausgedrückt, ermöglicht es, die Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit der Fläche in ihrer Mutterlauge auszudrücken, hierbei ist F_1 eine zu Φ_1 analoge thermodynamische Größe, welche mit der Konzentration der Lösung zu- und abnimmt.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Fläche wächst mit dem Zunehmen der Konzentration der Lösung und fällt mit dem Abnehmen derselben, indem sie bis zu Null herabsinkt, wenn die Konzentration durch die Gleichung $F_1 - \Phi_1 = 0$ bestimmt wird.

Die Auflösungsgeschwindigkeit ist in Lösungen von geringer Konzentration größer und fällt mit dem Grade der Auflösung des festen Körpers, weil die Konzentration der Lösung größer wird. Ferner besagt die Formel, daß Flächen von verschiedenem Potential, also kristallographisch verschiedene, in Lösungen von gleicher Konzentration mit verschiedenen Geschwindigkeiten wachsen bezw. sich auflösen, was mit den Erfahrungen in völliger Übereinstimmung steht (über die Auflösungsgeschwindigkeit und Abhängigkeit von der Konzentration, vgl. Kapitel XIX).

Jede Kristallfläche hat ihre eigene Lösungskonzentration, bei welcher sie im Gleichgewicht mit der Lösung ist. Zeichnet man die Geraden der Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit zweier verschiedener Flächen, so existiert eine Konzentration, bei welcher ihre Wachstumsgeschwindigkeiten (W. G.) einander gleich werden und diese Konzentration gleicher Geschwindigkeit teilt das Gebiet der übersättigten Lösungen in zwei Gruppen, welche sich in bezug auf Auflösung und Wachsen verschieden verhalten. P. PAVLOW kommt zu dem Resultate: »Wenn die Flächen eines Kristalles sich bei einer Konzentration der Lösung auflösen, die größer als die Konzentration gleicher Auflösungsgeschwindigkeiten ist, so werden die Wachstumsgeschwindigkeiten durch Zahlen größer als Eins ausgedrückt, während die Auflösungsgeschwindigkeiten durch Zahlen kleiner als Eins charakterisiert werden, und umgekehrt.«

»Wenn aber die Flächen eines Kristalles bei einer Konzentration der Lösung aufgelöst werden, die kleiner ist als die Konzentration gleicher Auflösungsgeschwindigkeiten (A. G.), so erhalten wir für die Auflösungsgeschwindigkeit eine Größe größer als Eins, wenn wir für die Wachstumsgeschwindigkeit eine Größe größer als Eins nehmen.«

Es soll nun nach P. PAVLOW von der Konzentration der Lösung abhängen, ob W. G. oder A. G. größer oder kleiner sind, es wäre dies bezüglich der Ausführungen p. 190 über Wachstum der Kristalle wichtig. Wenn die Konzentration größer ist als die der Lösung, welche die erwähnte Konzentration gleicher Geschwindigkeiten hat, so sind die W. G. der Flächen größer, während die relativen A. G. derselben Flächen kleiner als Eins sind und umgekehrt.

Wenn der Kristall in einer Lösung wächst, deren Konzentration die Konzentration gleicher Geschwindigkeit übersteigt, so werden sowohl die relativen Geschwindigkeiten des Wachstums, als auch der Auflösung durch Zahlen kleiner als Eins ausgedrückt.

Nach P. Pavlow gäbe es also zwei Arten von Kristallen. Bei den ersteren hat jedes Flächenpaar bei einer bestimmten Konzentration gleiche W. G., während bei jenen der zweiten Art jedes Flächenpaar für eine bestimmte Konzentration gleiche A. G. besitzt. Leider fehlen Beispiele zur Erörterung dieses verschiedenen Verhaltens, immerhin ist diese theoretische Ableitung von Interesse, wenn sie auch überhaupt erst durch Anwendung ihren Wert erhalten kann, insbesondere wenn erwiesen würde, daß die Unterschiede auch experimentell vorhanden sind.

Bezüglich der Dampfspannung kommt P. Pavlow zu dem ebenfalls bereits früher von R. Schenck (l. c.) erhaltenenen Resultate, daß »kristallographisch verschiedene Flächen eine verschiedene Dissoziations-Spannung bei gegebener Temperatur« und daß »kristallographisch verschiedene Flächen eines Kristallhydrates eine verschiedene Spannung der Dehydratation bei gegebener Temperatur« besitzen.

Druckfehlerberichtigung.

Seite 228, Zeile 14 von unten soll die Formel des Krugits richtig lauten: $MgCa_4K_2(SO_4)_6 \cdot 2\,H_2O$.

Autoren-Verzeichnis.

A.

Abegg, R. 11, 122, 146.
Achiardi, G. 180.
Adams, Fr. 159.
Åkermann, R. 100, 101, 137, 142, 245, 246, 252.
Allan, E. T. 245.
Amagat, E. H. 150, 151.
Ambronn, H. 79.
Andreae, J. L. 170, 173.
Archibald, E. H. 185.
Armstrong, E. 171, 213.
Arrhenius, Sv. 105, 115, 117, 146, 155.
Arzruni, A. 30, 42, 43, 46, 48, 53, 85, 86, 88, 89, 91, 242.
Auerbach, Fr. 216, 226.

B.

Babo, L. v. 77.
Bäckström, H. 88, 146.
Bakhuis Roozeboom, H. W. 2, 10—13, 15, 23, 27—29, 32, 61, 62, 65—68, 71, 78, 81, 127—128, 154, 160, 164, 208, 216, 222, 240, 241, 250, 254.
Barchet, E. 47, 49, 73, 243.
Barlow, W. 2, 7, 41, 94.
Bartoli, A. 156.
Barus, C. 100, 102, 117, 121, 150, 151, 155, 157, 246, 250, 251.
Basch, E. 229.
Battelli, A. 150.
Baud, E. 227.
Bauer, K. 114, 143, 157.
Bauer, M. 5, 52, 87.
Baur, E. 118, 155, 167, 185, 217—220.
Baumhauer, H. 50.
Becke, F. 39, 60, 65, 93, 94, 119, 121, 127, 148, 157—159, 163, 183, 186, 248, 252.
Beckenkamp, J. 7, 25, 35, 41, 61, 94, 193, 241.
Becker, A. 37.
Becker, G. F. 126, 146.
Beckmann, E. H. M. 36, 241.
Behr, J. 93.
Behrens, H. 180, 185.
Beijerinck, F. 23, 101.
Bellati, M. 25—27.
Bemmelen, J. M., van. 3, 4, 169, 175, 176, 180, 185, 227.
Benedicks, C. 98.
Berent, St. 190.
Berthelot, M. 126, 139, 146, 241.
Biltz, H. 253.
Binder, G. A. 215.
Bischof, G. 201, 224.
Blanchard, A. 200.
Blumrich, J. 82.
Bodländer, G. 16—18, 41, 56, 60, 6 73, 79, 81, 82, 122, 226.
Bodländer-Fittig. 169, 178, 210, 211.
Bogojawlensky, A. 109.
Boguski, J. G. 197.
Borodowsky, W. 10, 247.
Böttger, W. 180, 200, 254.
Bottone, J. 98.
Bourgeois, L. 3[illegible] 201.
Braun, F. 209.
Brauns, R. 31, 43, 47, 48, 65, 81, 8 127, 170, 175, 179, 185—188, 201 210, 236.
Bravais, A. 6.
Bredig, G. 12, 37, 148.
Brögger, W. C. 87, 88, 105, 147, 148
Brown, A. P. 21, 38, 39.
Bruhns, W. 195, 223.
Brun, A. 64, 99, 244, 245, 249.
Bruner, L. 198.
Bruni, G. 14, 21, 57, 71, 80, 239, 242
Brunner, C. 38.
Brunner, E. 198.
Bunsen, R. 119, 126, 144, 150, 151, 208, 221.
Bütschli, O. 4, 177, 180, 241.
Buys-Ballot. 93.
Buxhövden, v. 172.

C.

Cameron, F. K. 211.
Cavazzi, A. 39.
Centnerszwer, M. 216.
Chaperon, G. 146, 148
Chatard, T. M. 224.
Chatelier, Le, H. 26, 27, 35, 99, 137, 161, 162, 164.
Clarke, F. W. 179, 215.
Coehn A. 2.
Cohen, E. 27, 211.
Cohen, R. 109, 110.
Coolidge, W. D.
Coppet, L. C., de. 183.
Cormack 210.
Cossa, A. 280.
Credner, H. 187.
Cunningham, J. A. 99, 100.
Curie, P. 25, 72, 165, 187—190, 193
Cusack, Ralph. 99.

D.

K. 252.
. 152.
B. C. 150.
A. 36, 168, 199.
, G. A. 36, 118, 159, 162, 166, 167.
245.
36.
ımp, R. 193.
.. 225.
C. 10, 39, 40, 60, 63, 83, 102, 107, 116, 119—121, 123—128, 130—132, 139, 143, 144, 147, 148, 151, 152, 155, 158, 169, 180, 195, 209, 216, 245—247, 249.
:k, F. 180.
. 36, 81, 213.
ıann, Fr. R. 202.
C. 36.
, K. 198.
H. 58, 59, 83.
P. 31, 43.
:r, J. 145.

E.

H. 149.
der, F. 190.
R. 31, 209, 210.
A. 91.
:. 39.
n, C. 241.

F.

rn, William. 204.
g, J. 105.
A. 209, 212.
w, E., v. 6—9, 44, 46, 79, 253.
:ff, G. 226.
. 242.
. J. 150.
, A. 32, 62, 169, 181, 201, 218, 226.
, H. W. 223.
und Bodländer, siehe Bodländer-Fittig.
A. 15, 17, 18, 54, 56, 67, 69, 70, 78, 93.
H. W. 37, 38.
n, H. v. 191.
, E. 47, 56, 57, 117, 118, 124, 126, 145, 201.
:t, E. 154.
A. 237.
nheim, M. L. 3, 26, 56, 58.
E. 118.
lich, K. 190.
, Ch. 48, 118, 168, 217, 220.
, G. 173, 177—179, 222.
nder, J. 34.
n, P. C. F. 173.
220.

G.

nann, L. 11, 241.
t, P. 82, 83, 173, 192, 193.
ıssac, L. Y. 168.
F. A. 213.
Gerasimoff, D. 143.
Gernez, D. 26, 31, 105, 106.
Getmann, H. 253.
Gibbs, J. W. 111, 188.
Gladstone, J. H. 4, 59.
Goldschmidt, H. 169, 197, 207.
Goldschmidt, V. 197, 198.
Goppelsroeder, F. 226.
Gorgeu, A. 115, 116, 158.
Gossner, B. 30, 41, 87.
Gouy, M. 146, 148.
Groth, P. 2, 5, 6, 14, 30, 36, 40, 42, 48, 58, 78, 85, 87, 94, 97, 240—244, 253.
Grubenmann, U. 165, 166, 254.
Guillaume, E. 162.
Guye, Ph. A. 14.

H.

Habermann, J. 167.
Hagenbach, E. 252.
Hamberg, Axel 88, 196, 197.
Hankel, W. G. 193.
Hantzsch, A. 185.
Hapgood, C. W. 48.
Harker, A. 126, 145.
Hasslinger, R. v. 34.
Hauer, C., von 51, 56, 73, 237.
Hautefeuille, P. 36, 115, 116, 118.
Heim, A. 158, 164.
Heintz, W. 175.
Helmholtz, H. v. 255.
Hempel, W. 100.
Henry, Ch. 177.
Heraeus. 100, 124.
Herz, M. 18, 71, 223.
Hessel, G. 4.
Heyn, E. 141.
Hibbert, W. 4.
Hilgard, E. 224, 225, 226.
Hinrichsen, W. 171, 213.
Hise, C. R., van 159, 165, 199.
Hissink, D. J. 57.
Hittorf, W. 26, 27.
Hjortdahl, Th. 85, 88.
Hlawatsch, C 83.
Hoernes, R. 212.
Hoff, J. H. van't 10, 19, 23, 24, 28, 37, 41, 55, 78, 81, 82, 94, 95, 137, 138, 140, 146, 155, 162, 170, 171, 173, 181, 205, 207, 210, 223, 225, 226, 227, 229, 233—237.
Hoffmann, E. W. 180.
Hoffman, R. 215.
Hofman, H. O. 66.
Hoitsema, C. 227.
Hollemann, A. F. 180, 207.
Hollmann, R. 49, 73.
Holmes, W. 32.
Hoppe-Seyler, G. 212.
Hulett, G. A. 12, 18, 165, 194, 209, 215.
Hunt, St. 14, 224.
Hussak, E. 29, 39, 40.

I.

Iddings, J. P. 102, 103, 121, 122, 146.
Ippen, J. A. 38, 64.

J.

Jaczewsky 32.
Jaeger, F. M. 21, 25.
Jannetaz, E. 89.
Johnsen, A. 18, 54, 81, 83, 92, 177, 178.
Joly, J. 64, 99.
Jones, H. 253.
Jüptner, H. v. 101, 142.
Just, G. 171, 213.

K.

Kahlenberg, L. 215.
Kajander, N. 197.
Kaleczinsky, A. v. 238.
Kenngott, A. 18, 180.
Kick, G. 166.
Klein, C. 1, 42, 173.
Klein, Daniel 54.
Klement, C. 211, 212.
Kloss, C. 237.
Kock, A. C. de. 12.
Kohlrausch, F. 122, 207, 215, 254.
Kopp, H. 49.
Kraus, E. H. 95, 244.
Kroecker, K. 35.
Kremann, R. 185, 222, 253.
Küch, A. 100.
Kultascheff, N. V. 66, 100.
Kuntze, O. 15, 69, 76.
Küster, F. W. 14, 16, 17, 18, 61, 71, 79, 105, 106, 211.

L.

Laar, J. van 216, 251.
Lacroix, A. 148, 214.
Lagorio, A. 125, 129, 142, 173, 239.
Lane, C. 248.
Lang, V. v. 89.
Lassaigne, J L. 210.
Lattermann, G. 203.
Launay, A. de 220.
Laurent, H. 85.
Lavenir, A. 60.
Le Blanc, M. 79.
Lechartier, H. 116.
Lecoq de Boisbaudran, L. 43, 191, 193, 208, 254.
Leduc 252.
Lehmann, O. 1, 3, 4, 7, 8, 11, 12, 14, 20, 22, 23, 26, 36, 39, 40—42, 55, 56, 80—83, 124, 128, 159, 162, 163, 166, 171, 185, 186, 240, 241, 243, 252.
Lemberg, J. 116, 203, 205, 208, 212, 220.
Lenarčič, J. 81, 121, 133, 143, 157, 239.
Lepierre, M. 173.
Lepsius, R. 164, 165.
Liebisch, Th. 5.
Linck, G. 48, 85, 90—92, 239.
Lincoln, A. F. 215.
Lindner, G.
Löwinson-Lessing, F. 103, 118, 120, 121, 126, 139, 140, 143, 145, 148.
Löwy, M. 252.
Lottermooser, A. 224.
Lucion, M. 169, 223.
Ludwig, A. 35.
Ludwig, C. 182.
Luedecke, O. 238.
Lussana, S. 27.
Luzi, W. 32.

M.

Mallard, E. 7, 35, 41, 44, 49, 59, 60, 168, 169.
Marie, C. 185.
Marignac, Ch. de 54, 212.
Marquis, R. 185.
Marx, E. 105.
Mendelejeff, E. 90.
Meunier, St. 168.
Meyer, J. 253.
Meyer, V. 48.
Meyerhoffer, W. 26, 35, 71, 74, 100, 116, 121, 126, 130, 131, 203, 204, 205, 226, 229, 243.
Mez, G. 95, 242.
Miers, H. A. 192.
Michel-Lévy, A. 35, 47, 56, 57, 107, 118, 126, 127, 145, 148, 201.
Milch, L. 238.
Miolati, A. 124.
Mitscherlich, E. 42, 47, 48.
Mittasch, A. 194.
Moissan, H. 34.
Moore, B. 105.
Morozewicz, J. 29, 113, 114, 117, 124, 125, 129, 142, 144, 147, 168, 239, 249.
Mügge, O. 7, 45, 56, 104, 159, 190.
Müller, R. 215.
Müller, W. 18, 41.
Muthmann, W. 15, 30, 31, 49, 53, 54, 69, 70, 86, 92, 94, 95.

N.

Nernst, W. 14, 15, 22, 29, 47, 48, 69, 79, 81, 86, 101, 103, 118, 126, 145, 170, 177, 196, 200, 202, 207, 209.
Nicholson, H. 159.
Nicklès, R. 85.
Nies, F. 151.
Noyes, A. A. 48, 105, 198, 200.

O.

Ochsenius, C. 228, 236.
Oetling, C. F. 113, 149.
Orndorff, W. 32.
Ortloff, W. 90.
Ostwald, W. 2, 4, 20, 23, 24, 27, 28, 31, 37, 43, 45, 49, 81, 92, 103, 131, 160, 161, 163, 165, 181, 183, 184, 188, 189, 190, 194, 209.

P.

Padoa, M. 57, 243.
Pareau, A. 170.
Pasteur, L. 42, 85, 94.
Pavlow, P. 193, 255.
Pekar, D. 32.
Pelikan, A. 83, 221.
Penfield, S. L. 213.
Perrot, F. L. 50.

ı, O. 50, 78.
W. 180.
89, 99, 209.
212.
V. 109.
, S. 185.
F. 78.
H. 142.
. 228.
R. 24.
244, 252.
H. 254.
C. 237.
252.
N. A. 49.

Q.

G. 4, 7, 11, 180, 185, 188.

R.

l. 211.
›erg, C. F. 2.
W. 13, 14.
. 127, 128.
3. 53.
A. 193, 254.
L. Th. 26, 29, 31.
C. 124.
W. 64, 66.
F. 11.
. H. 250.
J. W. 45—49, 51—53, 57—59, 69,
, 83—85, 87, 93, 169, 187, 190—192,
43.
. 154.
, R. 101.
F. W. 185.
. 162—166, 189, 193.
C. van Alkemade. 61.
3. E. 53.
. 4, 87, 93, 159, 168, 171—173,
76, 178, 198, 244.
Austen, W. C. 155, 156.
H. 223.
215.
:, R. 25, 26.
›m, siehe Bakhuis-Roozeboom.
30, 180, 283.
ch, H. 125, 134, 140, 145, 147.
ıtus. 9, 121, 227, 229.
d, V. 18, 41, 170.
A. W. 155, 156.
3. 227.
J. R. 97.

S.

E. 118, 217, 219.
A. 203.
A. 42, 242.
R. 93, 226, 227.
K. 1, 3, 20, 22, 27, 32, 41, 140.
R. 11, 14, 18, 28, 40, 241, 255.
A. 99, 156.
. 208.
Schleimer, H. 135, 136.
Schloessing. 210.
Schmidt, W. 216.
Schmutz, K. 143, 157.
Schneider, Fr. 18.
Schoenbeck, W. 140.
Schoenflies, A. 7.
Schrauf, A. 36, 38, 50, 89, 91, 93.
Schroeder, H. 50.
Schroeder v. d. Kolk, J. L. C. 98.
Schroen, A. 185.
Schukowsky, G. v. 12.
Schulten, A. de. 229.
Schulze, H. 52.
Schuster, Max. 60.
Schwarz, W. 26.
Schweig, M. 119, 148.
Seidell, A. 214.
Seitz, W. 11.
Sénarmont, H. 82, 83, 222, 223.
Shenstone, W. 214.
Shields, F. 14.
Smith, Al. 32.
Smits, A. 216.
Sohlmann, J. 101.
Sohncke, L. 6, 7, 49, 78, 171, 242.
Sollas, W. J. 34, 95, 127.
Sommerfeldt, E. 44, 55, 74—78, 80—82, 84, 92, 170, 171, 172, 175—178, 180, 243.
Sorby, H. C. 206, 209.
Soret, Ch. 50, 89, 146, 182.
Spezia, G. 162, 209, 250, 254.
Spring, W. 2, 10, 12, 29, 50, 55, 99, 159, 162, 169, 197, 223, 253.
Sprockhoff, A. 92.
Stackelberg, E. F. v. 209.
Steiger, G. 179, 215.
Steno, N. 5.
Stokes, H. N. 21.
Stortenbecker, W. 69, 71—75, 80, 81, 84, 243.
Streintz, F. 10, 159.
Stübel, A. 150, 151.
Suess, E. 154, 155.
Surawicz, S. 88.

T.

Tammann, G. 1—3, 8 - 12, 23, 25, 27—29, 32—34, 36, 37, 100, 103, 105—107, 109 bis 112, 149—153, 156, 158, 159, 163, 168, 172, 175, 176, 179, 180, 240, 241, 246, 252.
Tanatar, S. 224—226.
Teall, J. H. 220.
Terasse, G. L. 32.
Thadéeff, K. 52.
Thomsen, J. 150, 160, 194.
Thugutt, St. 205.
Tilden, W. A. 214.
Tolloczko, St. 198.
Traube, H. 9, 51, 53, 168.
Tresca, H. 2, 158.
Tschermak, G. 5, 19, 45, 46, 48, 50, 58, 60, 78, 88, 95—97, 154, 178, 179, 227, 237.
Tutton, A. E. 18, 88—90, 171.

U.

Usiglio, B. 227, 229.

V.

Vater, H. 37, 55, 83, 171, 185, 187, 188, 213, 224, 225.
Vernadsky, W. 36, 241, 253.
Vignon, L. 129.
Viola, C. M. 6, 7, 59, 94, 209, 241, 244.
Visser, L. E. 150.
Vogelsang, H. 185.
Vogt, J. H. L 19, 64—66, 100, 101, 103, 109, 122, 125—127, 130, 131, 137—139, 141—144, 146, 156, 220, 240, 245—248, 251.
Voigt, W. 1, 3, 14
Vučnik, M. 19, 104, 121, 126, 127, 134, 137, 138, 142, 250.
Vukits, B. 104, 126, 138, 142.

W.

Wakkernagel, R. 56.
Walker, J. W. 210.
Walther, J. 228, 239.
Wallérant, F. 30, 45, 46, 60, 242.
Warburg, E. 102.
Warth, H. 37.
Wegscheider, R. 18, 20, 21, 22, 80, 81.
Weigert, F. 171, 213.
Weinschenk, E. 32, 155, 157, 159, 220, 238, 252.
Werner, G. 253.
Weyberg, Z. 192, 255.
Whitney, W. R. 198.
Wichman, J. 21.
Wichmann, A. 37.
Wiik, F. J. 93.
Wild, W. 101.
Wittorf, N. M. v. 143.
Wright, Fr. 197.
Wulff, G. 46, 59, 60, 189—192, 255.
Wulff, L. 4, 191.
Würfel, W. 14, 16, 18.
Wyrouboff, G. 30, 41, 44, 59, 83, 176.

Z.

Zirngiebl, J. 44.
Zirkel, F. 5, 12, 126, 141.

Sachregister.

Seite

A.

Abkühlung eines Weltkörpers 149
Achsenverhältnisse, topische 224
Additive Eigenschaften von Mischkristallen 81, 85
Adsorptionen. 82
Adsorptionskraft 82, 83
Adular, spezifische Wärme 246
Äquivalentvolumina 49
Ätzfiguren bei isomorphen Körpern . . 45
Aggregatzustände, Unterschiede der . 41, 42
Akermanit, Kristallisationsgeschwindigkeit 100
„ Schmelzwärme 100
Akmit, Kristallisationsgeschwindigkeit . 112
„ Schmelzpunkt 99
Aktinolith, Polymorphie mit Diopsid . . 46
Alaune, Doppelsalzbildung 49, 73
„ Molekularvolumina 50
Albit, Entstehung aus Lösung 217
„ Kristallisationsgeschwindigkeit . . 112
„ Mischung mit Hedenbergit, Schmelzpunktskurve 134
„ Molekularvolumen 50
„ Schmelzpunkt 99, 244
„ Stabilität 112
„ topisches Achsenverhältnis . . . 95
Allotropie. 21
Amalgame 49
Ammoniumnitrat, Polymorphie 25
Amorphe Körper, Eigenschaften . . . 3, 4
„ „ Lösungswärmen . . 9
„ „ Umwandlung in Kristalle 10
„ „ Unterschied von kristallisierten 7
„ „ wasserhaltige . . . 179
Amorpher Zustand 1
„ „ Volumenisobaren . . 8
Amphibol, Schmelzpunkt. 66
Analcim, Darstellung 217
„ Entwässerungskurve 174
„ Umwandlung in Leucit . 205, 206
„ Volumveränderung bei Erhitzen 172
Analcimschmelzen, Impfen bei 104
Anatas, Umwandlung in Brookit . . . 35
„ „ „ Rutil 35
Andalusit, Isomerie mit Cyanit. . . . 36
„ spezifische Wärme 246
„ Umwandlung in Cyanit . . 36
„ „ „ Sillimanit 36, 241
Anhydrit, Bildung 213
„ region, Stassfurter 229
Anisotroper Zustand 1

Seite

Ankerit, Doppelsalzbildung bei . . . 49
Anomale Mischkristalle 81, 85
Anorthit, Entstehung 220
„ Kristallisationsgeschwindigkeit . 112
„ Kristallisationsvermögen . . . 112
„ Molekularvolumen 50
„ Schmelzpunkt . . . 99, 100, 245
„ Schmelzwärme 100
„ spezifische Wärme 245
„ topisches Achsenverhältnis . . 95
Anthophyllit, Polymorphie mit Enstatit . 46
Antimonglanzreihe, morphotrope Beziehungen der 87
Antimonsulfür, Umwandlungswärme . . 241
Anwachskegel 82
Apatit, Schmelzpunkt des 99
Aplitbildung 113
Aragonit, Löslichkeit 211
„ Pseudogleichgewicht bei. . . 28
„ Umwandlung in Calcit . . . 37
Arbeit, maximale, Gesetz der — von M. Berthelot 126, 139, 145
Arsenige Säure, Polymorphie 36
Atome, Durchmesser 95
„ Lagerung im kubischen Systeme 95, 96
Atomgewichte, Beziehung zu den kristallographischen Konstanten . 90
„ Beziehung zu den physikalischen Konstanten . . 90
„ Zunahme des Refraktionsvermögen mit dem — . 89
Auflösung, Volumsveränderung bei — . 208
„ Wärmeverbrauch 208
Auflösungsgeschwindigkeit, Beziehung zur Diffusionsgeschwindigkeit 198
Augit, Ausscheidung aus dem Schmelzfluß 142
„ Kristallisationsgeschwindigkeit 112, 118
„ Kristallisationsvermögen 112
„ Mischungen mit Elaeolith, Schmelzpunktskurve . . 133
„ „ „ Labradorit . . . 132
„ „ „ Leucit 133
„ „ „ Olivin 133
„ Polymorphie mit Hornblende . . 39
„ Sanduhrstruktur. 82
Ausheilen der Kristalle 43
Ausscheidung von Mineralien aus Schmelzen 129, 141
Ausscheidungsfolge, Abhängigkeit von der chem. Zusammensetzung 129
„ Abhängigkeit von dem Schmelzpunkte . 126, 129

Seite

Ausscheidungsfolge, Abhängigkeit von der Temperatur . 130, 139
„ der Mineralien . . 249
„ Einfluß des Druckes auf die — 113
„ Einfluß des spez. Gewichtes auf die — . 139
„ in Silikatschmelzen 125, 138
„ unter Druck . . . 250
„ v. Silikaten bei Gegenwart v. 3 Komponenten 135
„ v. Silikaten bei Gegenwart v. 2 Komponenten 130
„ Zusammenhang mit d. Molekularvolumen 138, 139
Azoxyanisol, Kristalle 11
„ Mischung mit Azoxyphenetol 18
Azoxyphenetol, Kristalle 11
„ Mischung mit Azoxyanisol 18

B.

Baryt, Bildung 200, 202
„ Löslichkeit 207, 215
Barytocalcit, Doppelsalzbildung . . . 52
Baryumsulfat, Bildung 200
Basalt, Ausscheidungsfolge 135
„ Energie-Isobare 155, 156
„ Schmelzpunkt 156
„ spez. Wärme 156
Bergkristall, Lösungswärme 10
Beziehung der pyroelektrischen Eigenschaften der Kristalle zu chemischen und geometrischen 94
Beziehung polymorpher Körper zu ihren Formen 42
Bildung der Gesteinsgläser 113
„ von Mischkristallen, Änderung der freien Energie bei der — . 76
Bildungswärme bei Mischkristallen . . 75
„ und Dampfspannung, Relation 177
Bildungszeit der Kristalle in Eruptivgesteinen 108
Bimssteinbildung 208
Bittersalz, Isodimorphie 51
„ Molekularvolumen 50
Bodenbakterien, Einfluß bei der Sodabildung 225
Bodenkörperlösung 204
Bor, Härte 98
Boracit, Pseudomorphie 27
„ Umwandlungspunkt 35
„ Umwandlungswärme 35
Borate, Bildung 238
Borax, Lagerung der Atome im — . . 96
Brechungsquotienten isomorpher Mischkristalle 59, 60
„ Beziehung zwischen — und dem Volumen isomorpher Mischkristalle 60
Bromide, Mischkristalle 71
Bronzit, Schmelzpunkt 99
Brookit, Umwandlung in Rutil . . . 35

C.

Cadmiumsulfat, Mischkristalle mit Eisenvitriol 74

Seite

Calcit, Auflösung 197
„ Bildung 213
„ Größe des Kristallmoleküls . 14, 15
„ Löslichkeit 197
„ „ in kohlensäurehaltigem Wasser 210
„ Lösungsgeschwindigkeit 197
„ Orientierung der Moleküle . . . 93
„ Pressung 162
„ Umwandlung in Cerussit . . . 201
„ „ „ Dolomit . . . 212
Calciumbikarbonatlösungen 225
Calciumkarbonat, Darstellung 213
„ Einfluß der Lösungsgenossen bei der Kristallisation 187
„ in Eruptivgesteinen . . 136
„ Isomorphie mit Salpeter 45, 48
„ Lösung 200
„ Polymorphie 37
„ Pseudogleichgewicht . . 37
Capillarkonstanten der Kristallflächen . 189
Carnallitregion 229
Chemisch-geometrische Eigenschaften, Beziehung zu den pyroelektrischen . . 94
Chemisch-isomere Körper 20
Chemische Reaktion im Festen 162
Chemische Zusammensetzung, Beziehung zur Härte 97
Chemische Zusammensetzung, Einfluß auf die Ausscheidung im Magma . . . 129
Chemische Zusammensetzung, Einfluß auf die Differentiation des Magmas . . . 147
Cholesterylbenzoat 11
Coelestin, Löslichkeit 254
Cyanit, Umwandlung in Andalusit . . 36
„ „ „ Sillimanit . . 36

D.

Dampfspannung der Mischkristalle . . 73
„ und Bildungswärme, Relation 177
Diabas, Ausscheidungsfolge 135
„ Energie-Isobare 155, 156
„ Schmelzpunkt 151
„ Schmelzwärme 246
Diamant, Härte 98
„ Pseudogleichgewicht 28
„ spez. Wärme 34
„ Verbrennungswärme 34
Diaspor, Bildung 222
Dibrombenzol, Molekulargewicht . . . 16
Dichlorbenzol, Molekulargewicht . . . 16
Dichteste Lagerung, Gesetz 7
Differentiation 144, 251
„ Einwirkung des Molekulargewichts auf — 148
„ Einwirkung des spez. Gew. 148
„ Kristallisations- — . . . 147
„ magmatische . . . 148, 252
Diffusion in festen Körpern 55
„ „ „ Kristallen 16
Diffusionskoeffizient 198
Diffusionsgeschwindigkeit, Beziehung zur Auflösungsgeschwindigkeit 198

Seite
.rische Methode 26
Doppelsalzbildung 49
Energie-Isobare 252
Erstarrungskurve 246
Kristallisationsgeschwindigkeit . 112
Kristallwärme 100
Lösungswärme 10
polymorph mit Aktinolith . . 40
Schmelzpunkt 99, 100
ion der Kieselsäure. 107
„ Kohlensäure in Vulkanen 154
„ Silikatschmelzen . . . 102
des Schwefelwasserstoffes . 167
.onsgrad, Änderung durch Wasser
ikatschmelzen 118
ionsspannung der Kristallflächen 256
ion, Zusammenhang mit der
tät der Silikate 122
Umwandlung in Sillimanit . . 241
Bildung 212
Doppelsalzbildung. 49
Isomorphie 87
Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser 210
Orientierung der Moleküle . . 93
lzbildung 169
, bei isomorphen Körpern 49, 57
, „ „ Mischungen 53
.lze 49, 73, 169, 202
Umsetzung, Bildung von Mine- 202, 203
ıvermögen isomorpher Mischkristalle 60
„ optisches der Körper . 9
:influß auf den Schmelzpunkt 150, 152
„ „ die Ausscheidungsfolge 113
„ „ „ Kristallisation . . 118
„ „ „ Löslichkeit . . . 209
„ „ „ Umwandlung des Schwefels. . . . 29
„ „ „ Umwandlung polymorpher Körper . 29
inseitiger 160, 161
smotischer, bei Mischkristallen . 68
.nd Zug, einseitiger, Wirkung auf
en Schmelzpunkt 162
/ersuche bei Sedimenten . . . 159
Virkung auf das Kristallisations-
ermögen 112
sser der Atome 95
metamorphose. . 157, 159, 252, 253

E.

aften, konstitutive — der Misch-
le 78
eit, chemische —, Kristallisations-
. . . . 93
ız, Bildung 222
„ durch Sublimation . 168
Kristallisationsgeschwindigkeit 112
Orientierung der Moleküle . 93
Schmelzpunkt 99
, Konstitution 53
de, Bildung 223
at, Bildung 226
iol, Isodimorphie. 51
Seite
Eisenvitriol, Mischkristalle mit Cadmiumsulfat 74
Eisenvitriol, Molekularvolumen. . . . 50
Elaeolith, Ausscheidung aus dem Schmelzfluß 142
„ Lösungswärme 10
„ Mischung mit Augit, Schmelzpunktskurve 133
„ Schmelzpunkt 99, 100
„ Schmelzwärme 100
Elektrische Methode 26
Elektrolytische Leitfähigkeit der Mineralien 101
Elektrolyse des Magmas 146
Ellipsoid, Schrauf'sches 91
Enantiotrope Körper 22, 25
„ „ Umwandlungspunkt 25
„ „ Wärmeerscheinung bei der Umwandlung 25
Enantiotropie 241
Energie, Änderung der freien — bei der Bildung von Mischkristallen. . . . 76
Energieinhalt, Beziehung zum Volumen . 8
Energie-Isobare 155, 252
Enstatit, Polymorphie mit Anthophyllit . 40
„ Schmelzpunkt. 100
„ Schmelzwärme 100
Erdbeben, Zusammenhang der — mit der Bildung polymorpher Formen . . 30, 150
Erdinneres, Beschaffenheit 155
Erstarrungspunkte von Silikatgläsern . . 129
Eruptivgesteine, Ausscheidungsfolge 125, 129
„ Bildungszeit von Kristallen in — 108
„ Identität d. chem. Zusammensetzung m. Schiefergesteinen 157
„ Struktur 113
Erweichungspunkt der Gesteine . . . 156
Erzeugungskraft 241
Eutektische Mischung bei Silikat-Schmelzen 120, 147, 220, 222
Eutektische Mischungen 249, 250
Eutektischer Punkt 63, 129, 130
„ „ bei Silikatschmelzen 120, 126
Eutektstruktur 114, 222, 250
Eutropie 90
Eutropische Reihe 91

F.

Feldspat, Beständigkeitsfeld . . . 218, 219
Feldspate, Schmelzpunkte. 63
Feldspatgruppe, Isomorphie 53
Feldspat, Kristallisationswärme . . . 19
Feste Körper, Mischbarkeit 79
„ „ Diffusion 16, 55
Feste Lösungen, Kristallisation in. . . 79
„ „ Vergleich mit isomorphen Mischungen 80
Fester Zustand 1
Festflüssig, kritischer Punkt 2
Fließende Kristalle. 11
Flüssige Kristalle 11, 241
„ „ Existenzgebiet . . . 12
„ „ Molekulargewicht . 13, 14
„ „ Schmelzpunkt . . . 12
„ „ Umwandlungstemperatur 12
„ „ Zähigkeit 12
Flüssige Minerale, spez. Gewicht . . . 3

Seite
Flüssigkeiten, unterkühlte 3
Flüssiger Zustand 240
Fluidalstruktur 125
Flußspat, Löslichkeit des — 254
„ Umwandlung in Calcit . . . 206
Formenreihe 6
Fortwachsen, isomorphes 43
Fraktionierte Destillation des Magmas . 146

G.

Gallerten 3
Gase, Absorption in den Silikatschmelzen 208
„ Einfluß auf den Vulkanismus . . 154
„ Lösung in Flüssigkeiten 207
Gefärbte Kristalle 82, 83
Gefrierpunktserniedrigung, molekulare 19, 115, 137, 222
Geometrische Eigenschaften der isomorphen Mischkristalle 57
Geometrisch-isomere Körper . . . 30, 241
Gesetz der dichtesten Lagerung . . . 7
„ „ maximalen Arbeit 126, 139, 145
Gesetz BABOS . . . .
„ HENRYS 208
„ LUDWIG-SORETS 146, 182
„ von M. BERTHELOT . 126, 139, 145
„ von W. NERNST 116
„ von RAOULT-VAN'T HOFF . . . 19
Gesteine, Erweichungspunkte 156
„ Plastizität 158
„ Schmelzpunkte 156
Gesteinsgläser, Bildung der 113
„ spez. Gewicht 152
Gewicht, spezifisches, der Mischkristalle 58, 59
„ „ flüssiger Minerale . 8
Gips, Bildung 213, 224
„ Dampfdruckkurve 172
„ Löslichkeit . 198, 207, 214, 215, 254
„ Oberflächenenergie 194
„ Pressung 162
Gläser 4, 113, 132
Glauberit, Bildung 214
Glaubersalz, kristallisiertes 183
Glaukophan, Zerfall 158
Gleichgewicht, chemisches in Silikatschmelzen 119
Gleichgewicht, labiles bei Silikaten . . 131
„ stabiles bei Silikaten 131, 135
„ zwischen Kristallen und gesättigter Lösung . . . 190
„ zwischen Mischkristallen und ihren Schmelzflüssen . 61
Glimmergruppe, Isomorphie der . . . 88
Glimmer, Schmelzpunkt 66
Goethit, Bildung 223
Goethitgruppe 86
Grade der Isomorphie 47
Granatgruppe, Isomorphie 88
Granatschmelzen, Impfen 104
Granat, Synthese 116
„ Zerfall 30, 158
Granit, spezifische Wärme 156
Graphit, Härte 98
„ Polymorphie 32
„ Pseudogleichgewicht 28
„ spezifische Wärme 33
Graphit, Verbrennungswärme . . .
Größe des Kristallmoleküles. . . .
Grundgesetz der Kristallographie . .

H.

Hämatitgruppe, Isomorphie . . . .
Härte, bei isomorphen Reihen . . .
„ Beziehung der — zur chemisch Zusammensetzu
„ „ „ „ zum Molekula gewicht . .
„ „ „ „ zur Spaltbarkeit
„ einfacher Körper . . . . .
Hedenbergit, Mischungen mit Albi Schmelzpunktkurve .
„ Schmelzpunkt des . .
Helvyngruppe, Isomorphie . . . .
HENRYS Gesetz . . . .
Homoeosymmetrie . . . .
Hornblende, Polymerie mit Augit .
Hornblendeschmelzen, Impfung bei .
Hyaline Körper. Eigenschaften . .
Hydrargillit, Bildung . . . . . .
„ Isomorphie mit Sassolin
Hydratbildung, Verminderung der Symmetrie bei der . . . .
Hydrate 168, 170, 172, 18
Hylotrope Körper . . . .
Hypersthen, Kristallisationsgeschwindigkeit . . . .

I.

Isodimorphe Gruppen . . . . . .
„ Mischkristalle . . . .
„ „ Doppelsalzbildun
„ „ Erstarrungskurve
„ „ Schmelzpunkte
„ „ spezif. Gewichte
Isodimorphie . . . .
Isogone Körper 43,
Isogonie . . . .
Isomorphe Fortwachsung . . . . .
Isomorphe Körper 43,
„ „ Ätzfiguren . . .
„ „ Doppelsalzbildung .
„ „ Einteilung . . .
„ „ Mischbarkeit . . 54,
„ „ physikal. Eigenschafte
„ „ Molekularvolumina .
„ „ Spaltbarkeit . . .
Isomorphe Mischkristalle . . . .
„ „ Beziehung zur Zirkularpolarisation
„ „ Brechungsquotienten . . . .
„ „ Darstellung. .
„ „ Doppelsalzbildung
„ „ Erstarrungspunkte
„ „ Geometrische Eigenschaften. .
„ „ Gleichgewicht mi ihrer Schmelze
„ „ Löslichkeit . .
„ „ optische Eigenschaften . . .

Seite
Mischkristalle, Physikalische Eigenschaften . 44
„ Schmelzpunkte 61
„ Reifkurven . 74
„ Sublimationskurven . . . 74
„ Theorie . . 78
„ Vergleich mit festen Lösungen 80
„ Wachstum . . 55
Mischungen siehe Isomorphe
istalle.
Mischungsreihe 54
Reihen, Härte 89
:, Definition 42
partielle 85
rie 45
Zustand 1
. . . . 1
. . . . 87, 244

K.

ldung 229
t hexagonales, Entstehung, Poly-
: 27
te, Bildung 220
lorid, Mischkristalle mit Salmiak 70
rmanganat, Mischkristalle 69, 74, 77
gruppe, Bildung . . . 206, 210
Isodimorphie 52
Isomorphie . . . 52
Molekularvolumen . . 50
oren 195
he Wirkung in Silikatschmelzen 117
gion 229
erte 4
re, Avidität 143
Entwässerungskurve . . . 179
Gel der 180
Lösungswärme 10
Untersuchung 179
Verteilung zwischen Basen . 144
Einfluß der Lösungsgenossen 187
, Kristallisation 187
Isomorphie 87
e Körper 4
ive Eigenschaften d. Mischkristalle 78
etamorphose 252, 253
ationsströme 192
n von Gesteinsbestandteilen 141, 148, 149, 250
Ausscheidung aus Schmelzen . 142
„ „ wässerigen Lösungen . 222
Kristallisationsvermögen . . . 110
Schmelzpunkt 100
ure, Dissoziation in Vulkanen . 154
Löslichkeit in 210
bildung bei Silikaten 122
en, kristallographische, Beziehung zum Atomgewicht . . 88
optische, Beziehung zum Atomgewicht 90
physikalische, Beziehung zum Atomgewicht 90
spez. Wärme eines Kristalls u. Schmelze 10

Seite
Kristalle, Auflösungsgeschwindigkeit . . 255
„ Ausheilen der . . . 43, 193, 254
„ Definition 7
„ Entstehung 253
„ fließende . . 11, 12, 13, 14, 241
„ flüssige . . 11, 12, 13, 14, 241
„ gefärbte 82, 83
„ Größe 191
„ Habitus 85
„ Molekularstruktur 6
„ Reinheit 190
„ schaliger Bau 54
„ skalare Eigenschaften . . . 1
„ vektorielle Eigenschaften . . 1
„ Wachstum . . . 185, 189, 191
„ Wachstumsgeschwindigkeit . . 255
Kristallinische Körper, Unterschied von amorphen 7
Kristallinische Schiefer 157
Kristallisation, in festen Lösungen . . 59
„ Keime 183
„ spontane 183
Kristallisationsdifferentiation 147
Kristallisationsfähigkeit, Einfluß d. Druckes 110
„ „ „ Gefäßes 110
„ in wässerigen Lösungen
Kristallisationsgeschwindigkeit . . 105, 247
„ der gesteinsbildenden Mineralien . 108
„ in gemischten Schmelzen . . . 110
Kristallisationskoeffizient 9
Kristallisationskraft 241
Kristallisationsmikroskop 123, 130
Kristallisationsvermögen . . . 111, 135, 247
„ der Schieferbestandteile 165
„ Wirkung des Druckes . 112
Kristallisationswärme 101
Kristallisatoren 115, 190
Kristallographisches Grundgesetz . . . 5
Kristallographisch - chemische Regel G. Tschermaks 90
Kristallographische Konstanten 5
Kristallographische Valenz 98
Kristallmolekül, Größe 17, 18, 80
Kristallstruktur 5, 244
Kristallvolumen 50, 90
Kristallwasser 171
Kristallwasserhaltige Salze, Dampfdruckkurve . . . 172
„ „ Einfluß der Lösungsgenossen auf den Wassergehalt 169
Kristallwasserhaltige Salze, Entwässerung 170
„ „ Schmelzen . 170
„ „ Wasserabgabe . 170, 172
Kritische Lösungstemperatur. 145
Kritischer Punkt, fest-flüssig . . . 2, 153
„ „ u. d. Kristalleigenschaften bei Wasser 220
Kryolith, Bildung 227
Kupferglanz, Bildung 159
Kuprosulfid, Polymorphie 38

L.

Labradorit, Bildung aus Lösungen 217, 219
„ „ „ Schmelzfluß . . 48

eingeweihten meist schwer fällt, diesen Tatsachenkern zu erkennen. Dieser besteht aber doch wesentlich in einem sehr großen und fruchtbaren **experimentellen Material und fundamentalen, überall ordnend eingreifenden Grundsätzen**, die den Außenstehenden unbekannt oder schwer erfaßbar sind und daher oft von ihnen mit Unrecht unterschätzt werden.

Noch schlimmer steht es mit den **Anwendungen**, welche in den verschiedensten Fachschriften und Lehrbüchern (physikochemischen, physikalischen, elektrochemischen, organischen, anorganischen, physiologischen, photographischen usw.) **zerstreut** sind, so daß der Organiker, der Hüttenmann, der Geologe, der Keramiker, der Nahrungsmittelchemiker, der Photochemiker, der organische Synthetiker usw. sich nicht leicht ein Bild davon machen kann, welchen erheblichen Nutzen und welche fruchtbare Anwendbarkeit ihm die Grundlehren und experimentellen Methoden der physikalischen Chemie versprechen, ganz abgesehen von dem allgemeinen wissenschaftlichen Nutzen, den gediegene Kenntnisse auf diesem Gebiete dem Chemiker in Praxis und wissenschaftlicher Forschung biete

In den bekannten, von VAN'T HOFF in Chicago gehaltenen Vorträg sind eine Reihe von Anweisungen gegeben, auf welchen Gebieten die phy kalische Chemie bereits zur angewandten Wissenschaft geworden ist, u es dürfte sich der Mühe lohnen, diese Anwendungen durch eine a führliche Darstellung des auf den verschiedenen Gebieten bereits Geleistet und durch Hinweis auf die noch urbar zu machenden Brachfelder anschauli und ausführlich darzustellen.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß bereits auf vielen Gebieten Materi für eine „Angewandte physikalische Chemie" vorhanden ist. Der Her geber hat sich nun mit einer Reihe von Fachgenossen vereinigt, um einem **Handbuch der angewandten physikalischen Chemie in Ein darstellungen** ein Bild dessen zu geben, was bisher diese Wissenscha bieten vermag. Die ersten Bände dieses Handbuches sind erschienen.

Bei der Mannigfaltigkeit der Zweige der angewandten Chemie und den Lücken, welche zweifellos auf diesem Gebiete noch der physikal chemischen Forschung offen stehen, mußte von vornherein von einer Schematisierung durch ein „Programm" abgesehen werden und sollen viel mehr die verschiedenen Gebiete in zwangloser und voneinander ziemlich unabhängiger Reihenfolge, d. h. in „Einzeldarstellungen" von speziellen Fachleuten behandelt werden. Dabei soll jede Einzeldarstellung, wenn groß genug, auch als Einzelband käuflich sein. Nur kleinere Aufsätze sollen zusammen zu einem Bande vereinigt werden.

---

*) Vergl. z. B. Zeitschr. f. Elektrochemie. **7.** 668. **8.** 175. 472. DOELTZ, KNIETSCH **9.** 303. HABER.

Seite
Polymorphe Körper, Volumenänderung bei der Umwandlung . 25
„ „ Wärmeentwicklung bei der Umwandlung 25
Polymorphie 19, 241, 242
„ als Ursache von Erdbeben 30, 153
Polysymmetrie 241
Polysymmetrische Verbindungen . . . 30
Porodine Körper, Eigenschaften der . . 3
Porphyrstruktur 114
Pressung 157, 160, 161
„ Löslichkeitserhöhung durch . . 162
„ Schmelzpunkterniedrigung durch 160, 161
Prinzip der kleinsten Oberfläche . . . 190
„ von E. Riecke 163
Pseudomonotropie 34
Pseudomonotrope Körper 28
Pseudosymmetrische Körper 241
„ Stoffe 30
Punktsystem 6
Pyrit, Oxydation 39
„ Polymorphie 21
„ Umwandlung 38
Pyroelektrizität, Beziehung zur Auflösung 193
Pyroelektrische Eigenschaften, Beziehung zu den chemisch-geometrischen . . . 94
Pyroxengruppe, Isodimorphie 52
„ Isomorphie 87
„ Synthese 116

Q.

Quarz, Ausscheidungspunkt 35
„ Bildung 218
„ Bildung durch — Sublimation . 167
„ Größe des Kristallmoleküls . 14, 15
„ Kristallisationsgeschwindigkeit . 112
„ optische Isomerie 30
„ Polymorphie 27
„ Schmelzpunkt 100
„ Schmelzwärme 100
Quarzporphyr, Entstehung 219
„ Grundmasse 222
Quecksilberoxyd, Löslichkeit 194

R.

Raumgitter 7
Reaktion beim Zusammenschmelzen von Silikaten 121
„ chemische im Festen . . . 162
„ im Schmelzfluß 143
Refraktionsvermögen, äquivalentes . 89, 91
„ Zunahme mit dem Atomgewichte . . 89
Regel, kristallographisch-chemische, G. Tschermaks 96
„ Ludwig-Sorets 146, 182
Regelmäßige Verwachsungen 56
Resorptionsfolge 141
Resorption von Gesteinsbestandteilen . 141
Reziproke Salzpaare 116, 203
„ „ in Schmelzen . . 204
Richtkraft, molekulare 82
Römerit, Bildung 226
Rotgiltigerz, Lagerung der Atome . . 96
Rubidiumperchlorat, Mischung mit Rubidiumpermangana
Rubidiumpermanganat, Mischung mit Rubidiumperchlorat
Rutil, Isodimorphie der Rutilgruppe .
„ Beziehung zu Anatas . . .

S.

Salmiak, Mischung mit Kaliumchlorid
„ Kristallisation . . . . .
Salpeter, isomorph mit Calciumkarbonat
Salz, Einfluß des Wüstenklimas auf di
Salzbildung . . . .
Salze, Kristallwasserhaltige, Löslichkeit
Salzlager, Temperatur der . . .
Salzlagerstätten, ozeanische . . . .
Salzmineralien . . . .
„ Ausscheidungsfolge d. 230, 2
„ Bildung, sekundäre . .
„ Borate . . . . . .
„ Chloride . . . . . .
„ Einfluß des Druckes bei de Bildung . . . . .
„ Einfluß der Temperatur b der Bildung . . . .
„ Einfluß der Zeit bei de Bildung . . . . .
„ Kristallisationsversuche b
„ Paragenese . . . .
„ Sulfate . . . . . .
Schlacken 141, 1
„ Zusammenhang d. Schmelzwärm mit der chem. Zusammensetzun
Schriftgranit . . . .
Schwefel, amorpher . . . . . .
„ Einfluß des Druckes auf die Umwandlung . . . . . .
Schwefel, isodimorphe Mischung mit Sele
„ Polymorphie . . . . .
„ Schmelzkurve . . . . .
„ Umwandlungskurve . . .
„ Zustandsdiagramm . . . .
Schwefelquecksilber, Polymorphie . .
Schwefelzink, Polymorphie . . . .
Schwellenwert . . . .
Schwerspat, Löslichkeit . . . . .
Salzpaare reziproke 1
„ „ in Schmelzen . 1
„ „ Stabilität . . .
Salzregion, Staßfurter . . . . .
Salzseen . . . .
Sanduhrstruktur der Augite . . . .
Sarkolith, Kristallisationsgeschwindigkeit
Sassolin, isomorph mit Hydrargillit .
Satz von J. van't Hoff . . . . .
„ von E. Riecke . . . . . .
„ von le Chatelier . . . . .
Schaliger Bau bei Kristallen . . .
Scheelit, Synthese . . . . . .
Schichtkristalle . . . .
Schieferbestandteile, Molekularvolumina
„ Kristallisationsvermög
Schiefergesteine, Identität der chemische Zusammensetzung der — mit der d Eruptivgesteine . . . . . .

HLBAUM, GEORG W. A., Monographien aus der Geschichte der Chemie. VI. Heft. Christian Friedrich Schönbein. 1799—1868. Ein Blatt zur Geschichte des 19. Jahrh. 2. Teil v. Prof. Dr. Georg W. A. Kahlbaum und Ed. Schaer. [XXI, 278 Seiten.] 1901. M. 8.—, geb. M. 9.30

'II. Heft. **Jakob Berzelius. Selbstbiographische Aufzeichnungen.** Herausgegeben im Auftrage der Königlich Schwedischen Akademie der Wissenschaften von H. G. Söderbaum. Nach der wörtlichen Übersetzung von Emilie Wöhler bearbeitet von Georg W. A. Kahlbaum. — **Amedeo Avogadro und die Molekulartheorie** von Icilio Guareschi. Deutsch v. Dr. Otto Merckens. [XIV, 194 S.] 1903. M. 6.—, geb. M. 7.30

Zeitschrift für angewandte Chemie: Die selbstbiographischen Aufzeichnungen von Berzelius sind in wichtiges Dokument zur Geschichte der Chemie. Man erhält hieraus nicht nur einen ausgezeichneten Einblick in das Ringen des mittellosen Studenten um das tägliche Brot, sondern erfährt auch Näheres über die Berührung des berühmten Forschers mit hervorragenden Zeitgenossen wie Davy und Goethe. — Die Schrift von Guareschi hebt gegenüber manchen Verkleinerungsversuchen in alter und neuerer Zeit den Anteil Avogadros an der Begründung der Molekulartheorie hervor und enthält auch sonst schätzenswerte Mitteilungen über diesen zwar viel genannten, aber wenig bekannten Naturforscher.

'III. Heft. **Justus von Liebig** und **Friedrich Mohr in ihren Briefen von 1834—1870.** Ein Zeitbild. Herausgegeben und mit Glossen, Hinweisen und Erläuterungen versehen in Gemeinschaft mit Otto Merckens und W. I. Baragiola von Georg W. A. Kahlbaum. [LIII, 274 S. mit 2 Porträts.] 1904 . . . . . M. 8.—, geb. M. 9.30

Der hochinteressante Briefwechsel, der sich über einen für die Entwickelung der Chemie überaus wichtigen Zeitraum von 30 Jahren erstreckt, lehrt uns den Menschen Liebig von einer ganz neuen Seite kennen. Sein Verhältnis zu Mohr ist ein ganz anderes wie zu Berzelius, Wöhler oder Schönbein, und damit auch der Tenor seiner Briefe. Während aber Liebig sich zur Ruhe und Reife des Greisen durchringt, durchflutet seinen Partner, den wir als eminent gescheiten Kopf, den Liebig höchste schätzt, kennen lernen, bis in das Greisenalter das Feuer kampfesfroher Jugend.

R, Ernst von, Aus Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahren. Ein Gedenkblatt zu seinem 00. Geburtstage. [16 Seiten mit Jugendbildnis.] 1903 . . . . M. —.60

.I, Dr. ROBERT, Die Synthese der Azofarbstoffe auf Grund eines symbolischen Systems nter Berücksichtigung der Deutschen Patentschriften Nr. 1—140000 der Klassen 8, 2 u. 22, desgl. anderer Quellen. [XXVIII, 528 S.] 1904. M. 30.—, geb. M. 32.—

Das Werk ist mit der Absicht geschrieben, denjenigen, welche sich mit der Synthese von Azofarben beschäftigen wollen, ein wissenschaftlicher und technischer Ratgeber zu sein. Das Werk soll es vor allem ermöglichen, sich über dasjenige in kurzer Zeit zu orientieren, was bis jetzt auf dem Gebiete der Azofarbstoffabrikation erreicht ist.

Ztschr. f. angew. Chemie: . . . es verdient der bewunderswürdige Fleiß, mit dem das ungeheure Material nach den vom Verf. bevorzugten Gesichtspunkten geordnet wurde, in hohem Maße Anerkennung. . . . Das Paulische Buch wird denjenigen, die mit den Azostoffen und ihrer Darstellung schon etwas vertrauter sind und sich deshalb vor einem eingehenden Studium des Paulischen Systems nicht scheuen, insbesondere also für alle Farbenchemiker, als Nachschlagewerk in dem vom Verf. gedachten Sinne sicherlich nicht ohne Wert und Nutzen sein. Bucherer.

PLATTNER—RICHTER, Die Probierkunst mit dem Lötrohre oder vollständige Anleitg. zu qualitativ. u. quantitativ. Lötrohr-Untersuchungen. 6. Auflage gänzlich umgearbeit. v. Prof. Dr. Kolbeck. [XVI, 488 Seit. mit 72 Abbild.] 1897. M. 10.—, geb. M. 11.—

Chem. Ind. Das vorliegende Buch ist für jeden Chemiker, der in der Praxis mit Mineraluntersuchungen zu tun hat, ein ganz vorzügliches Lehr- und Nachschlagebuch, das bei sachgemäßer Befolgung der gegebenen Anleitung ein erfolgreiches Arbeiten gewährleistet.

POGGENDORFF'S J. C., Biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften, enthaltend Nachweisungen über Lebensverhältnisse und Leistungen von Mathematikern, Astronomen, Physikern, Chemikern usw. aller Völker und Zeiten. 4 Bände (bis 1904 fortgeführt) M. 157.—, in 4 Halbfranzbänden M. 171.—

Über den Nutzen des Werkes ist kaum etwas hinzuzufügen nötig. Nicht nur wer in einer der exakten Wissenschaften selbst arbeitet, sondern auch wer sich historisch orientieren will, wird es als ein unentbehrliches Hilfsmittel schätzen.

RAMSAY, SIR WILLIAM, Einige Betrachtungen über das periodische System der chemischen Elemente. Vortrag, gehalten auf der 75. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Kassel. [29 Seiten und 1 Abbildung.] 1903 . . . . M. 1.—

Zeitschr. f. phys. Chemie: Wie bekannt, hat Ramsay der großen Zahl seiner fundamentalen Entdeckungen eine höchst unerwartete neue hinzugefügt; die fortdauernde Bildung von Helium aus Radium. Man wird daher mit dem lebhaftesten Interesse in diesem Vortrage das Nähere hierüber, sowie über die allgemeinen Betrachtungen entnehmen, welche diese Tatsache bei dem geistvollen englischen Forscher ausgelöst hat.

RÖTTGER, H., Kurzes Lehrbuch der Nahrungsmittel-Chemie. 2. vermehrte und verbesserte Auflage. [XVI, 698 Seiten mit 21 Abbildungen.] 1903 . . . M. 11.—, geb. M. 12.20

Zeitschr. für Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenkunde, Wien: Das Buch bietet mehr als sein Titel besagt. Es bringt nämlich in einem selbständigen Abschnitte die wichtigsten physiologischen Grundsätze der Ernährung in Verbindung mit kurzen Angaben aus der Anatomie der vegetativen Organe des Menschen, also gewissermaßen die Basis, auf welcher eine rationelle Lehre über Nahrungsmittel aufgebaut werden soll. . . . Das Buch ist sowohl nach Inhalt als auch nach der Anlage und der einfachen klaren, stilistisch tadellosen und pragmatischen Schreibweise eine außerordentlich tüchtige, mit Fleiß und Sachkenntnis verfaßte Arbeit, es ist ein vortreffliches, kurzes Lehrbuch der Nahrungsmittel-Chemie. Th. F. Hanausek.

eingeweihten meist schwer fällt, diesen Tatsachenkern zu erkennen. Dieser besteht aber doch wesentlich in einem sehr großen und fruchtbaren **experimentellen Material und fundamentalen, überall ordnend eingreifenden Grundsätzen**, die den Außenstehenden unbekannt oder schwer erfaßbar sind und daher oft von ihnen mit Unrecht unterschätzt werden.

Noch schlimmer steht es mit den **Anwendungen**, welche in den verschiedensten Fachschriften und Lehrbüchern (physikochemischen, physikalischen, elektrochemischen, organischen, anorganischen, physiologischen, photographischen usw.) **zerstreut** sind, so daß der Organiker, der Hüttenmann, der Geologe, der Keramiker, der Nahrungsmittelchemiker, der Photochemiker, der organische Synthetiker usw. sich nicht leicht ein Bild davon machen kann, welchen erheblichen Nutzen und welche fruchtbare Anwendbarkeit ihm die Grundlehren und experimentellen Methoden der physikalischen Chemie versprechen, ganz abgesehen von dem allgemeinen wissenschaftlichen Nutzen, den gediegene Kenntnisse auf diesem Gebiete dem Chemiker in Praxis und wissenschaftlicher Forschung bieten.

In den bekannten, von VAN'T HOFF in Chicago gehaltenen Vorträgen sind eine Reihe von Anweisungen gegeben, auf welchen Gebieten die physikalische Chemie bereits zur angewandten Wissenschaft geworden ist, und es dürfte sich der Mühe lohnen, diese Anwendungen durch eine ausführliche Darstellung des auf den verschiedenen Gebieten bereits Geleisteten und durch Hinweis auf die noch urbar zu machenden Brachfelder anschaulich und ausführlich darzustellen.

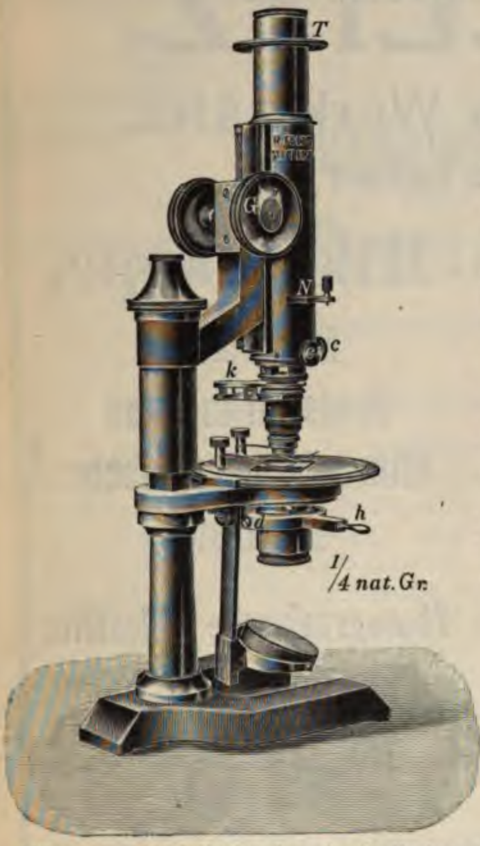
Es unterliegt keinem Zweifel, daß bereits auf vielen Gebieten Material*) für eine „Angewandte physikalische Chemie" vorhanden ist. Der Herausgeber hat sich nun mit einer Reihe von Fachgenossen vereinigt, um in einem **Handbuch der angewandten physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen** ein Bild dessen zu geben, was bisher diese Wissenschaft zu bieten vermag. Die ersten Bände dieses Handbuches sind erschienen.

Bei der Mannigfaltigkeit der Zweige der angewandten Chemie und bei den Lücken, welche zweifellos auf diesem Gebiete noch der physikalisch-chemischen Forschung offen stehen, mußte von vornherein von einer Schematisierung durch ein „Programm" abgesehen werden und sollen vielmehr die verschiedenen Gebiete in zwangloser und voneinander ziemlich unabhängiger Reihenfolge, d. h. in „Einzeldarstellungen" von speziellen Fachleuten behandelt werden. Dabei soll jede Einzeldarstellung, wenn groß genug, auch als Einzelband käuflich sein. Nur kleinere Aufsätze sollen zusammen zu einem Bande vereinigt werden.

---

*) Vergl. z. B. Zeitschr. f. Elektrochemie. **7.** 668. **8.** 175. 472. DOELTZ, KNIETSCH. **9.** 303. HABER.

R. Fuess, Mechanisch-optische Werkstätten,
Abteilung I,
Steglitz b. Berlin.



Mikroskop Modell IVa für physikalische und mineralog. Arbeiten.

Komplett mit Aus- bezw. Einschaltvorrichtung für convergentes und paralleles Licht. Zentriervorrichtung am Tubus für die Objektive. Objektiv-Zangenwechsler (Mk. 15.— inkl. 3 Anschlussstücken). Aus- und einschaltbarer Analysator im Tubus. Gipsplättchen Rot I. Ord. (M. 5.—), 1/4 Und.-Glimmer (M. 4.—), polierter Schrank.

Preis ohne Objektive und ohne Okulare, jedoch mit vorstehendem Zubehör M. 220.—.

Zweckentsprechende optische Ausrüstung:

a) Okulare 2 und 3 à M. 9.—.

b) Objektive No. 0 4 7

Objektive No.	0	4	7
M	14.—	26.—	36.—

Quarzkeil I.—III. Ord. M. 16.— = M. 110.—.

c) Aufsetzbarer Analysator u. Calderon'sches Okular für Zirkularpolarisation und für stauroskopische Bestimmungen M. 50.—.

Sämtliche Instrumente meist am Lager.

Mikroskope mit festen und gleichzeitig rotierenden Nicols.

Polarisations- und Achsenwinkelapparate.

Goniometer verschiedenster Art (Theodolitgoniometer).

Kristallrefraktometer, Flüssigkeitsrefraktometer, Spektrometer.

Kristallpräparate, Dünnschliffe, Prismen und Linsen. (Herstellung derselben aus eingesandtem Material.)

Schleif- und Schneidemaschinen etc. für Fuss- u. Motorbetrieb.

Projektionsapparate für objektive Darstellung aller im Unterrichtsgebiete der Physik, Chemie, **Mineralogie, Kristallographie** u. a. wissenschaftlicher Disziplinen vorkommenden Objekte und Erscheinungen.

Stratometer nach Prof. Leyendecker, in Lederfutteral M. 30.—.

Geognosierkompass nach Prof. Klockmann M. 48.—.

Horizontglas nach v. Richthofen M. 18.—.

Neues **Taschen-Universal-Instrument** für Forschungsreisende M. 50.—

Geologische Hämmer aus bestem Krupp'schen Panzerstahl gefertigt:

	Länge	Dicke	M
Grösse 1.	70 mm	18 mm	2.25
„ 2.	110 „	30 „	4.50
„ 3.	130 „	36 „	5.75
„ 4.	160 „	48 „	7.75

Schrittzähler (Pedometer) M. 16.—.

E. LEITZ,

Optische Werkstätte,

Wetzlar.

Universal-Stativ.

Mikroskope,

Mikrotome,
Projektions- und
Mikrophotographische
Apparate.

Photographische Objektive.

Reise-Mikroskope

für Forschungsreisen vorteilhaft eingerichtet.

Kataloge in deutscher, englischer und französischer Sprache kostenfrei.

Filialen:

Neu-York
411 W. 59th Str.

Berlin NW.
Luisenstr. 45.

Chicago
32—38 Clark Str.

Frankfurt a. M., Kaiserstr. 64. St. Petersburg, Moskressenski 11.

General-Depôts:

London W.C.: W. Watson & Sons.
313, High Holborn.

Paris: E. Cogit & Co.
49, Boul. St. Michel.

Bruxelles: A. Fisch
70, Rue de la Madeleine.

Stockholm: Chr. O. Werner.
Christiania: Jean Mette.

Utrecht: D. B. Kagenaar.
Kopenhagen: Cornelius Knudsen.

IANN AMBROSIUS BARTH IN LEIPZIG.

Gegründet 1780.

rospekt

HANDBUCH

DER

IEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITWIRKUNG VON

)r. R. ABEGG-BRESLAU, Dr. E. BAUR-BERLIN, Dr. W. BÖTTGER-BOSTON, BRUNSWIG-NEU-BABELSBERG, Prof. Dr. E. COHEN-UTRECHT, Prof. Dr. C. TER-GRAZ, Prof. Dr. F. DOLEZALEK-GÖTTINGEN, Dr. ALEX. FINDLAY-3HAM, Prof. Dr. F. FOERSTER-DRESDEN, Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT-NIA, Prof. Dr. F. HABER-KARLSRUHE, Dr. M. HERSCHKOWITSCH-JENA, Dr. L. HOLBORN-CHARLOTTENBURG, Regierungsrat A. v. IHERING-BERLIN, KNÜPFFER-SCHLÜSSELBURG, Dr. TH. KOERNER-FREIBERG, Prof. Dr. J. P. EN-DUNDEE, Dr. W. LENZ-BERLIN, Prof. Dr. C. und Dr. Fr. LINDE-MÜNCHEN, Dr. R. LORENZ-ZÜRICH, Prof. Dr. W. MEYERHOFFER-BERIN, Prof. Dr. V. ROTHMUND-PRAG, Prof. Dr. K. SCHAUM-MARBURG.

HERAUSGEGEBEN

VON

Dr. GEORG BREDIG,

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG.

n immer weitere Kreise der wissenschaftlichen und technischen Chemie ; das Bedürfnis, mit den Grundlehren und besonders den experi-ellen Methoden und **Anwendungen der physikalischen Chemie** nt und vertraut zu werden. Dem physikalisch-chemischen Spezialisten zu diesem Zwecke eine Fülle vortrefflicher Originalarbeiten und scher Lehrbücher zur Verfügung. Der Chemiker jedoch, welcher die kalische Chemie nicht als Spezialstudium getrieben hat, sie aber nun-als Hilfsmittel braucht, begegnet hierbei gewissen Schwierigkeiten, n Wesen und der historischen Entwickelung dieser nunmehr völlig ändigen Wissenschaft und zuweilen auch in der für diesen Gegenstand · unzulänglichen Ausbildung mancher Chemiker liegen. Die **Grund-n der physikalischen Chemie** mußten der Natur der Sache nach in :matischem Gewande auftreten und mit diesem Gewande ist der **reiche imentelle Tatsacheninhalt** derselben oft derart umhüllt, daß es Un-

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
REFERENCE DEPARTMENT

This book is under no circumstances to be taken from the Building

form 410